

*Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra tepelné techniky*

Diplomová práce

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Veronika Horáková**

Studijní program: N2109 Metalurgické inženýrství

Studijní obor: 2109T025 Tepelná technika a průmyslová keramika

Téma: Studium alkalické aktivace strusek
Study of Alkali Activation of Slags

Zásady pro vypracování:

1. Rozdělení strusek, chemické a fázové složení strusek.
2. Alkalická aktivace latentně hydraulických látek.
3. Mechanické a texturní parametry, hydratační teplo.
4. Metody charakterizace vstupních materiálů a hydratačních produktů (RTG difrakční analýza, XRFS, IR spektroskopie, TG/DTA, SEM-EDX).

Seznam doporučené odborné literatury:

1. SHI, C., KRIVENKO, P. V., ROY, D. Alkali-Activated Cement and Concretes. 1st published, London: Taylor & Francis, 2006, 376 p. ISBN 0-415-70004-3.
2. RAMACHANDRAN, V.S., HABER, J.J. Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology: Principles, Techniques and Applications. New York, William Andrew Publishing/Noyes Publications. 2000, 1003 p, ISBN 0-8155-1437-9.
3. SHI, C, QIAMB, J. High performance cementing materials from industrial slags — a review. Resources Conservation and Recycling. 29 (3) 195-207, 2000.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Vlastimil Matějka, Ph.D.**

Konzultant diplomové práce: doc. Ing. Jozef Vlček, Ph.D.

Datum zadání: 30.11.2009

Datum odevzdání: 20.04.2010


prof. Ing. Miroslav Příhoda, CSc.
vedoucí katedry




prof. Ing. Ľudovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.
děkan fakulty

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list + zásady pro vypracování DP | 5. Textová část DP |
| 2. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 6. Seznam použité literatury |
| 3. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | 7. Přílohy |
| 4. Obsah DP | |

ad 1) Titulním listem je originál zadání DP, který student obdrží na své oborové katedře. Za titulním listem následují tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“.

ad 2) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listě (student jej obdrží na své oborové katedře) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP.
V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právníkové nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 3) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listě česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 4) Obsah DP se uvádí na zvláštním listě. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 5)

Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázku, tabulek, výpočtu) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledku DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury). Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující **doporučené** úpravy – písmo Times New Roman (nebo podobné) 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 7).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. U

vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury.

Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

- ad 6) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.
- ad 7) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra*

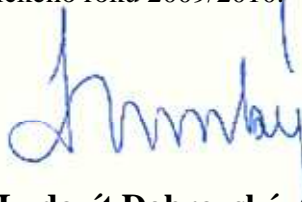
uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

dole: *Rok Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON včetně abstraktu a klíčových slov v češtině a angličtině.

IV.

Diplomová práce, která neodpovídá těmto zásadám, nemůže být přijata k obhajobě. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2009/2010.



Ostrava 30. 11. 2009

Prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.
děkan fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 – školní dílo);
- беру на ве́домі́, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB – TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на ве́домі́, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě 20.4.2010



podpis (jméno a příjmení studenta)

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat panu Ing. Vlastimilu Matějkovi, Ph.D., za odborné vedení, cenné rady a podnětné návrhy při realizaci této diplomové práce. Taktéž děkuji panu doc. Ing. Jozefu Vlčkovi, Ph.D., za jeho cenné připomínky a praktické náměty při realizaci laboratorních zkoušek. Mé poděkování patří rovněž projektu specifického výzkumu "Stavební materiály na bázi metalurgických strusek s přísadou fotokatalyticky aktivních složek" (projekt číslo SP/201046), za podporu při řešení experimentální části této diplomové práce.

Abstrakt:

V diplomové práci je zkoumáno chemické a fázové složení tří ocelářských strusek a jedné granulované vysokopecní strusky, průběh jejich alkalické aktivace vodním sklem a hydratace vodou. Z vybraného materiálu byly vytvořeny dvě sady vzorků, jedna alkalicky aktivovaných a druhá hydratovaných pomocí vody. Vzorky byly testovány pomocí zkoušky pevnosti v tlaku, dále pomocí skenovací elektronové mikroskopie, infračervené spektroskopie a rentgenové difrakční analýzy. Pomocí těchto metod se zjistilo, že alkalicky aktivovaná granulovaná vysokopecní struska dosahuje oproti ocelářským struskám vysokých pevností a má převážně amorfni stav, až na vzrůstající fázi C-S-H gelu se zvyšující dobou hydratace. Alkalicky aktivované i hydratované ocelářské strusky jsou od sebe navzájem velmi odlišné, jak pevností v tlaku, tak vznikem nových fází. Porovnáním ocelářských strusek alkalicky aktivovaných s ocelářskými struskami hydratovanými můžeme konstatovat, že alkalicky aktivované strusky jsou pevnější, hutnější a taktéž u nich oproti struskám hydratovaným, kromě jiných fází, vzniká C-S-H gel. Z důvodu snahy využití ocelářských strusek jako druhotné suroviny by bylo dobré jejich další zkoumání, popř. udělat tyto analýzy i pro další ocelářské strusky a vytvořit tím skupiny využitelnosti ocelářských strusek podle jejich chování v průběhu alkalické aktivace.

Klíčová slova: vysokopecní struska, ocelářská struska, alkalická aktivace, hydratace, IČ spektroskopie, RTG difrakční analýza, SEM, pevnost v tlaku

Abstract:

Chemical and phase composition of the three steel slags and one granulated blast furnace slag in as received state and in a course of their activation using alkaline water glass (1st set) and in a course of their hydration using distilled water (2nd set) are studied in present thesis. Prepared samples are tested using compressive strength test, as well as by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and X-ray diffraction analysis. Using these methods it is found that alkali-activated granulated blast furnace slag reaches higher values of compressive strength in comparison to steel slags and its structure is mostly amorphous with C-S-H gel as prevailing poorly crystalline phase. Alkali activated steel slags and hydrated steel slags differ significantly from each other by the means of the values of compressive strength which are results of different microstructure. To fulfill the efforts for using of steel slags as a secondary raw material, further investigation of alkali activation process of steel slags followed with detailed characterization of its microstructure and phase composition has to continue in the future.

Keywords: blast furnace slag, steel slag, alkali activation, hydration, infrared spectroscopy, X-ray diffraction analysis, SEM, compressive strength

OBSAH:

1 ÚVOD.....	8
2 ROZDĚLENÍ STRUSEK, CHEMICKÉ A FÁZOVÉ SLOŽENÍ STRUSEK..	9
2.1 VYSOKOPECNÍ STRUSKA (VPS)	9
2.2 OCELÁŘSKÁ STRUSKA (OS).....	11
3 ALKALICKÁ AKTIVACE LATENTNĚ HYDRAULICKÝCH LÁTEK	13
3.1 LATENTNĚ HYDRAULICKÉ LÁTKY (LHL) A POJEM ALKALICKÁ AKTIVACE	13
3.2 ALKALICKÉ AKTIVÁTORY	15
3.3 ALKALICKÁ AKTIVACE STRUSEK	16
4 MECHANICKÉ A TEXTURNÍ PARAMETRY, HYDRATAČNÍ TEPLA...	19
5 METODY CHEMICKÉ A STRUKTURNÍ ANALÝZY	22
5.1 CHEMICKÉ METODY	22
5.2 STRUKTURNÍ METODY STUDIA MATERIÁLŮ	23
5.2.1 Rentgenová prášková difrakční analýza	23
5.2.2 Infračervená spektrometrie	25
5.3 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM)	27
5.4 METODY TERMICKÉ ANALÝZY	28
6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	30
6.1 POUŽITÝ MATERIÁL	30
6.2 PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO TESTY	31
6.3 POUŽITÉ METODY	32
6.3.1 Stanovení pevnosti	32
6.3.2 SEM.....	33
6.3.3 Rentgenová prášková difrakční analýza	33
6.3.4 Infračervená spektrometrie	34
7 VÝSLEDKY A DISKUZE	35
8 ZÁVĚR	46
Seznam použité literatury	47
Seznam obrázků.....	52
Seznam tabulek	53
Seznam příloh	54

1 ÚVOD

V současné době je kladen stále větší důraz na využívání odpadních surovin z průmyslové výroby nejen z důvodu ekologického, ale převážně z hlediska ekonomického. Elektrárenské popílký a strusky z metalurgických výrob jsou typickým příkladem velkoobjemových průmyslových sekundárních produktů. Tyto materiály vykazují v některých případech podobné vlastnosti jako přírodní suroviny a mohly by sloužit jako jejich náhrada. Abychom zvýšili procento využitelnosti těchto odpadů je zapotřebí tyto materiály podrobně zkoumat a studovat jejich aplikační potenciál. Průmysl stavebních hmot a keramický průmysl nemusejí být přitom jedinými aplikačními oblastmi těchto materiálů. Významná je v tomto smyslu mezioborová spolupráce, která přináší různé pohledy na stejnou problematiku, mezi kterou bezesporu patří využití průmyslových odpadů jakožto cenných sekundárních surovin.

Výzkum v oblasti využití elektrárenských popílků a granulované vysokopecní strusky je velmi intenzivní a úspěchy s aplikací těchto druhotných surovin jsou zřetelné. Příkladem může být vysokopecní cement, struskoportlandský cement aj. Snahou je využívat i další materiály, především ocelářskou strusku, které vzniká poměrně velké množství a zejména v oblasti Severní Moravy představuje problematiku, kterou je nutné řešit. Z literatury je patrné, že studium ocelářských strusek coby cenných surovin pro průmysl stavebních hmot, je v poslední době velmi intenzivní. Peníze vynaložené pro výzkum v této oblasti přinesou v budoucnu nejen finanční zisky, ale i zlepšení životního prostředí. Příkladem může být hojně studovaná fixace těžkých kovů do struktury produktů alkalicky aktivovaných materiálů, kterou se zamezuje transport těchto kovů do životního prostředí.

Ocelářská struska vzniká v průběhu výroby oceli, její chemické a fázové složení je různorodé oproti strusce vysokopecní, která vykazuje jen velmi malý rozptyl chemického a fázového složení. Aby ocelářská struska nemusela končit na skládkách, je snahou její další zpracování. Nejvýznamnější technologický krok představuje rychlost chlazení strusky, kdy i přes méně příznivé chemické složení ocelářských strusek v porovnání s granulovanou vysokopecní struskou, vznikají předpoklady pro tvorbu skelné fáze, která je základním nositelem latentně hydraulických vlastností těchto strusek.

Strusky jako latentně hydraulické látky představují vhodnou náhradu přírodních surovin, které se spotřebovávají zejména při výrobě cementu. Jsou-li tyto strusky v přítomnosti vhodného alkalického aktivátoru, vznikají trojrozměrné makromolekulární látky, tzv. geopolymery. Nejznámějším a nejpoužívanějším alkalickým aktivátorem je vodní sklo, jehož smísením se struskou vznikají produkty, které jsou pevné, odolné proti agresivním látkám i vysokým teplotám. Vlastnosti těchto produktů jsou dány chemickým a fázovým složením strusky, parametry roztoku vodního skla a podmínkami ošetřování výsledné směsi v průběhu jejího vytvrzování.

Na Ústavu průmyslové keramiky, Katedry tepelné techniky je problematika využití ocelářských strusek jako výchozích surovin pro přípravu alkalicky aktivovaných směsí intenzivně studována. Tato diplomová práce si klade za cíl zmapovat chemické a fázové složení tří ocelářských strusek a jedné granulované vysokopecní strusky a popsat dostupnými technikami průběh alkalické aktivace těchto materiálů. Diplomová práce byla realizována na zmíněném pracovišti Ústavu průmyslové keramiky ve spolupráci s Centrem nanotechnologií, které poskytlo především potřebnou přístrojovou techniku.

2 ROZDĚLENÍ STRUSEK, CHEMICKÉ A FÁZOVÉ SLOŽENÍ STRUSEK

Struska je vedlejším produktem termických a spalovacích procesů. Nejznámější jsou strusky metalurgické, které vznikají při tavení a rafinaci kovů. Dále strusky řízeně vznikají při spalování pevných paliv a spalování odpadů, cílem je, aby nevznikl zbytkový produkt popel či struskový kámen v topeništi pece. Přírodním zdrojem strusek je vulkanická činnost [1].

Funkce strusky je závislá na daném technologickém kroku, obecně však slouží k rafinaci roztaveného kovu, působí jako ochrana roztaveného kovu před oxidací, redukuje tepelné ztráty vzniklé výměnou tepla mezi hladinou roztaveného kovu a okolním prostředím. Strusky vznikající při metalurgických pochodech dělíme na vysokopecní, ocelářenské, slévárenské a strusky z výroby neželezných kovů. Chemické a fázové složení vysokopecní strusky je poměrně konstantní, resp. pohybuje se v užším intervalu, u ocelářenských a slévárenských strusek je závislé na jakosti vyráběné oceli či litiny. Vysokopecní strusky nacházejí širší uplatnění, zejména ve stavebním průmyslu. Variabilita chemického a fázového složení ocelářenských strusek ztěžuje jejich využití v podobě druhotných surovin a větší část končí jako odpad na skládkách [1].

Mnohé strusky, zejména strusky ocelářské, slévárenské a strusky z výroby neželezných kovů obsahují sloučeniny kovů, které mohou být metalurgicky recyklovány. Tyto strusky se potom dále zpracovávají, například některé slévárenské strusky obsahují až 60 % železa, které je možno magneticky separovat. Recyklování strusek tvoří významnou ekonomickou oblast hutní výroby [2].

Nejrozšířenější využití strusek je v oblasti [1]:

- výroby cementu,
- výstavby podkladních vrstev pro komunikace,
- posypový materiál pro zimní údržbu,
- výstavby inženýrských sítí, výstavbu obsypů, zásypů a násypů,
- výroby tepelné izolace (minerální vlna).

Vysokopecní struska se v zemích Evropské unie používá asi z 8 % pro stavbu silnic, v cementářském průmyslu 26 %, další rozličné použití je v 64 %. Na skládku se dávají 2 %, ukládá se bez specifikovaného účelu 0,4 % [1].

Do betonu se používá výhradně vysokopecní struska, strusky z výroby barevných kovů jsou méně vhodné a některé zcela nevyhovující. Ze strusky, která je dobře tavitelná a finančně méně náročná než čedič, se vyrábí strusko-čedičové vlákna [1].

2.1 Vysokopecní struska (VPS)

VPS vzniká v procesu výroby surového železa, je tvořená balastními složkami železné rudy, zbytky koksu, vápence a jinými materiály. Rztavená struska plave na povrchu surového železa. Teplota strusky se blíží teplotě železa, která se pohybuje mezi 1400 a 1600 °C [3]. V moderních vysokých pecích se tavenina železa i struska odpichují současně (charakteristické je, že struska začíná odcházet až po vypuštění horké taveniny). Struska a surové železo se následně oddělují v odlučovači strusky v licí hale, z něhož každý proud pokračuje svou vlastní cestou. Struska odpíchnutá z pece proudí ve žlabech do závodu granulace, nebo do struskových pánví, či do otevřené jámy [4].

Oxidy, které v průběhu vysokopečního pochodu nezredukovaly na kov, tvoří spolu se struskotvornými přísadami strusku. Struskotvorné přísady bývají materiály zásadité povahy, zejména vápenec a dolomit. Konečná struska (při výrobě surového železa také rozeznáváme tzv. prvotní strusku bohatou na FeO a MnO) musí mít takové chemické složení a fyzikální vlastnosti, které zaručí dokonalé odsíření surového železa, zabezpečí dokonalou redukci oxidů železa a vysoký stupeň redukce oxidů manganu [5].

Představu o prvkovém složení VPS vyjádřené ve formě oxidů ukazuje Tab. 1 [6]. Tyto hodnoty představují rozpětí průměrného složení VPS produkované v osmi zemích. Z této tabulky je evidentní, že makrosložkami (vyjádřené jako oxidy) jsou CaO, SiO₂, Al₂O₃ a MgO.

Tab. 1 Zastoupení jednotlivých chemických složek (% hm.) [6]:

Složka	Interval (hm. %)	Složka	Interval (hm. %)
CaO	34 - 43	MnO	0,5 - 1,1
SiO ₂	33 - 37	Fe ₂ O ₃	0,3 - 2
Al ₂ O ₃	8 - 16	S	0,9 - 2
MgO	5 - 14		

Velmi důležitým parametrem je poměr mezi kyselými a zásaditými složkami, takzvaný modul zásaditosti [7]:

$$M_z = \frac{n(\text{CaO}) + n(\text{MgO})}{n(\text{SiO}_2) + n(\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (1)$$

Strusky mající $M_z > 1$ jsou zásadité, slabé hydraulické vlastnosti mají strusky při $M_z = 1,1$ až $1,4$; při $M_z > 1,7$ jde o strusky vysoce hydraulické, při $M_z < 1$ jde o tzv. strusky kyselé [7].

Modul aktivity M_a je vyjádřen jako poměr látkového množství oxidu hlinitého k látkovému množství oxidu křemičitého:

$$M_a = \frac{n(\text{Al}_2\text{O}_3)}{n(\text{SiO}_2)} \quad (2)$$

Zásadité strusky s vyšší hodnotou M_a vykazují lepší hydraulické vlastnosti. Ty jsou dále ovlivněny i obsahem příměsí, které ve vznikajících sloučeninách částečně nahrazují CaO, čímž vznikají látky, které zvyšují nebo snižují hydraulickou aktivitu strusky. Např. MnS, FeS a Ti₂O₃ mají negativní efekt, zatímco CaS, zvyšuje reaktivitu amorfni fáze [8].

Fázové složení VPS je dáno jejich chemickým složením a způsobem ochlazování. Při pomalém ochlazování VPS je hlavní minerální fáze melilit. Melilit označuje název série izomorfních pevných roztoků, jejichž hraničními body jsou gelenit (C₂AS) a akrmanit (C₂MS₂). Dalšími fázemi pak mohou být C₂S (α , α' , β i γ), pseudowolastonit (CS), rankinit (C₃S), merwinit (C₃MS₂), monticelit (CMS) a oldhamit (CaS). Při rychlém chlazení VPS

vzniká vysoký podíl rentgenamorfnní skelné fáze. I přes dominantní podíl skelné fáze se mohou vyskytovat krystalické fáze zejména merwinít, menilit, kalcit a křemen [6].

Granulovaná vysokopecní struska (GVS) má dobré hydraulické vlastnosti a používá se převážně do cementových směsí, v některých oblastech Evropy je využita do betonu namísto cementu, u zdících malt poskytuje zlepšení a prodloužení jejich zpracovatelnosti, v cementovém mléku se používá pro regulaci vysoké teploty během hydratace a v oblastech agresivního prostředí. Nemletá struska je vhodná pro použití jako kamenivo do betonu, a nebo ji lze použít jako materiál do podkladních vrstev vozovky [9].

2.2 Ocelářská struska (OS)

OS je vedlejším produktem při výrobě oceli. Produkuje se zejména v ocelářských pecích (pecní OS) a v pánvích (pánvová OS). Ocel je vyráběna v kyslíkových konvertorech, elektrických obloukových pecích, v ČR v tandemových pecích a ve starších ocelárnách v zahraničí jsou v provozu ještě Siemens – Martinské pece. V oblasti sekundární metalurgie vzniká pánvová struska v licích pánvích. Vzhledem k takto rozšířenému způsobu zpracování oceli a následně vzniku OS se liší její parametry [10].

Strusky při zpracování oceli se významně podílejí na metalurgických pochodech a jejich složení musí být vždy přizpůsobeno používanému procesu. Chemické složení OS se mění v závislosti na principu metalurgického pochodu, jiné jsou strusky pro odkysličení, pro odsíření, odfosfoření atd. [11]. Jako příklad chemického složení pánvových OS je v Tab. 2 uveden rozsah obsahů jednotlivých oxidů pro OS, uvedené složení bylo získáno pro strusky použité v experimentální části této diplomové práce.

Tab. 2 Průměrné chemické složení pánvových OS použitých v experimentální části této diplomové práce (% hm.).

Složka	Interval (hm. %)	Složka	Interval (hm. %)
CaO	31 - 54	MnO	5 - 7
SiO ₂	13 - 24	Fe _{celk.} (Fe ₂ O ₃)	0,7 - 6,3 (0,2 - 1,4)
Al ₂ O ₃	15 - 19	TiO ₂	0,2 - 0,5
MgO	6 - 19	S	0,05 - 0,11

Z Tab. 2 je patrné, že variabilita chemického složení strusek je vysoká. Z majoritních složek se pouze u Al₂O₃ obsah pohybuje v úzkém rozpětí s ohledem na jeho celkový obsah.

Podle chemické povahy strusky dále dělíme na kyselé a zásadité, přičemž parametr, který slouží pro toto jejich rozřídění je opět bazicita strusky (viz. kap. 2.1). Tyto dvě skupiny strusek se výrazně od sebe odlišují a to nejen chemickým složením, ale i fyzikálními vlastnostmi. Tím, že strusky přichází do styku s vyzdívkou ocelářských zařízení, dochází k rozpouštění těchto žáruvzdorných materiálů a jejich přechodu do strusky. V případě zásaditých strusek přechází z vyzdívky především CaO a MgO, v případě kyselých strusek pak SiO₂. Tento proces je z hlediska životnosti vyzdívky nežádoucí a proto se do vsázky příslušných taveb přidávají struskotvorné přísady – vápenec a vápno u zásaditého pochodu a křemičitý písek při kyselém pochodu [12]. OS jsou většinou basické s basicitou 2 - 4 [11].

Kyselé strusky po utuhnutí mají obvykle sklovitou strukturu a pouze při velmi pomalém ochlazování lze získat jemně krystalickou strukturu, např. fayalit 2FeO.SiO₂, tefroit

$2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, rhodonit $\text{MnO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ atd. Naproti tomu zásadité strusky při přechodu do pevného stavu vytváří krystalickou strukturu velmi snadno a nachází se v nich křemičitany, jako např. ortosilikát vápenatý $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, forsterit $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, celit $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, volastonit $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, silimanit $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, mullit $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ atd., dále tvoří minerály typu $\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$, jako např. chromit železnatý $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, ferit hořečnatý $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, hlinitan železnatý $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, hlinitan vápenatý $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ atd. Ve struskách s vyšším obsahem fosforu se nachází i řada fosforečnanů, např. tetrafosforečnan vápenatý $(\text{CaO})_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, trifosforečnan vápenatý $(\text{CaO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ apod., siřníky se tvoří nejčastěji v komplexní formě, jako CaS , FeS , MnS [12].

OS se využívají zejména pro přípravu kameniva na stavební účely, v silničním stavitelství jako plnivo do malt a částečně i do betonu, jako podklad pro silniční konstrukce a i jako součást asfaltových silničních povrchů. Pomocí tzv. atomizace, což je technologie, jejímž výsledným produktem je frakce kulovitěho tvaru o velikosti 0,07 – 4 mm, se OS uplatňuje jako materiál pro otryskávání, plnivo do stavební keramiky (cement, cihly, dlaždice), jako filtrační materiál a pro další aplikace [10], [13]. Speciální cement z ocelářské strusky, který je složený převážně z OS, VPS a portlandského slínku se v Číně používá již po 20 let s využitím přibližně 40 % z celkové výroby OS. Tento cement se pro své nízké náklady na energii, vysokou odolností proti otěru, nízkým vývojem hydratačního tepla a časem se zvyšující pevností, s nevýhodou delší doby tuhnutí a nižší počáteční pevností ve srovnání s portlandským cementem, využívá na stavební účely, zvláště větších rozměrů betonových dlažeb [3].

3 ALKALICKÁ AKTIVACE LATENTNĚ HYDRAULICKÝCH LÁTEK

Alkalicky aktivované strusky představují vhodnou náhradu pojiva na bázi portlandského cementu. Struska vzniká jako odpadní produkt při výrobě železa, při jejím použití dochází tedy k výrazným energetickým i finančním úsporám a snížení produkce CO₂. Jedná se o bezslínkové pojivo, tvořené směsí jemně mleté strusky a vhodného alkalického aktivátoru. Pro alkalickou aktivaci se nejčastěji používají hydroxidy, uhličitany a křemičitany sodné nebo draselné. Druh aktivátoru a jeho dávkování, stejně jako jemnost mletí strusky a způsob ošetřování směsi mají významný vliv na průběh hydratace a výsledné mechanické vlastnosti [8].

3.1 Latentně hydraulické látky (LHL) a pojem alkalická aktivace

LHL jsou anorganické látky, které s vodou samostatně netuhnou ani netvrdnou, ale po přidání určitého množství aktivátoru vykazují s vodou hydraulické vlastnosti. Uplatňují se jako speciální směsi při výrobě hydraulických pojiv. Podle původu je dělíme na přírodní (pemza, tufy, trasy, křemelina) a technogenní (strusky, metakaolin, kalcinované břidlice, vysokoteplotní popílký, jemně mletý cihlářský stěp apod.). LHL jsou součástí směsných portlandských cementů. Tyto látky se aktivně účastní procesu hydratace portlandského cementu, kdy aktivující látkou je především Ca(OH)₂, jenž vzniká při hydrataci slínkových minerálů. Hydraulicky aktivní látky jsou však schopné i za nepřítomnosti Ca(OH)₂ vytvářet hydráty, které poskytují hmoty s měřitelnými mechanickými vlastnostmi. Takovými aktivátory LHL jsou některé alkalické sloučeniny, jako je např. Na₂CO₃, NaOH nebo Na₂SiO₃ [14], [15].

Alkalická aktivace silikátových a aluminosilikátových materiálů probíhá ve vodném prostředí při pH > 12 "přes roztok". Tento proces je odlišný od hydratace anorganických pojiv, tj. především portlandského cementu. Alkalicky aktivované materiály lze charakterizovat jako materiály na rozhraní mezi klasickými hydratovanými anorganickými pojivy, skelnými a keramickými materiály [16].

Při hydrataci dochází nejprve k rozpouštění skelné fáze a poté k precipitaci hydratačních produktů, jejichž chemické složení závisí na modulu zásaditosti strusky, měrném povrchu, zastoupení hlavních oxidů, druhu aktivátoru a způsobu a doby ošetřování směsi. Nejdříve se na povrchu zrn strusky vytváří vrstva kalcium-silikátových hydrátů, soustava CaO-SiO₂-H₂O, tzv. C-S-H fáze, která je nepropustná pro vodu. Jedná se o hlavní produkt hydratace, jehož poměr C/S je nižší než u portlandského slínku. Pokud nejsou přítomny alkalické aktivátory, dochází ke snížení difúze vody a zpomalení hydratace. Vlivem alkálií, které slouží jako katalyzátory reakcí, vznikají další hydratační produkty. Reakcí Al s Mg, Fe a SO₃ vzniká tzv. M-A fáze, tj. hydrotalcit M₆ACH₁₂ (M = MgO), dále vzniká hydrogarnet (bohatý na Fe) a ettringit (při použití sádrovce). Zbytek Al nejdříve substituuje Si v C-S-H fázi a potom se podílí na vzniku AFm fáze, kam patří C₄AH₁₃ nebo C₂ASH₈ [8].

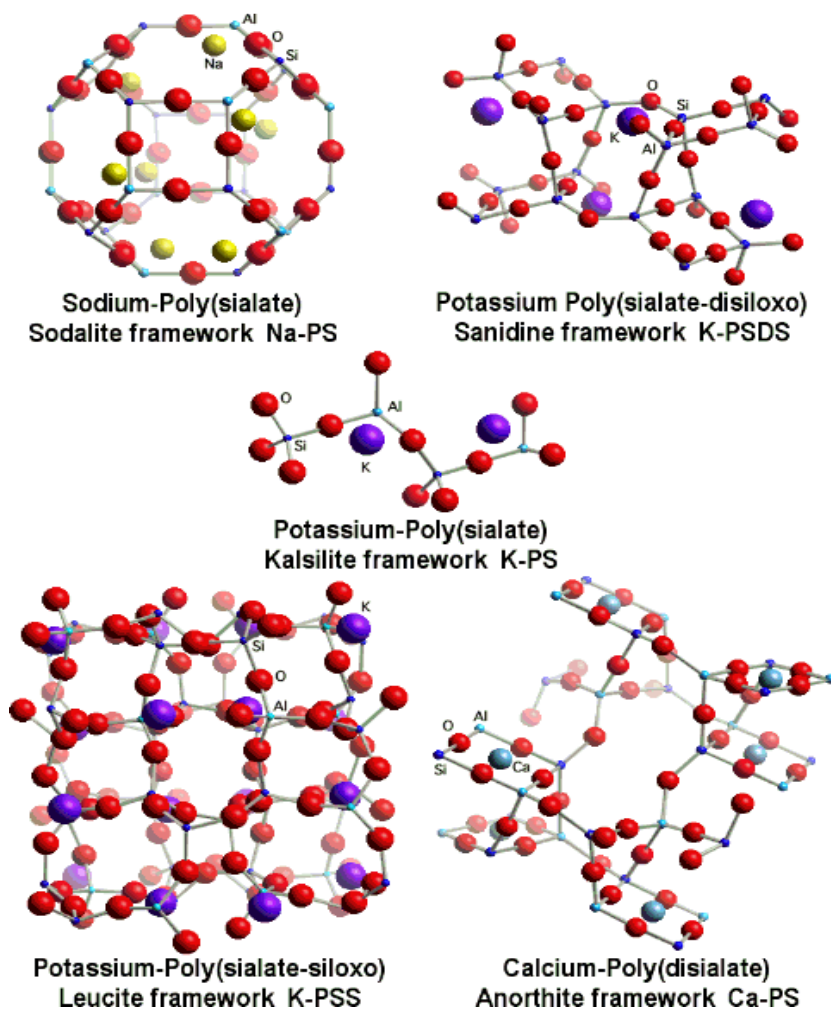
U alkalické aktivace je podmínkou, aby všechny nebo alespoň základní frakce SiO₂ a Al₂O₃ použitých vstupních surovin byly přítomny v nekystalické, reaktivní formě jako sklo nebo amorfní fáze. Materiál dále může a nemusí obsahovat větší množství CaO, možný je také výskyt dalších doprovodných oxidů [17]. Při působení alkalických sloučenin na LHL vznikají hydratované aluminosilikáty sodno-vápenaté podobné zeolitům, tzv. geopolymery, typu M_n[-(Si-O)_z-Al-O]_n.wH₂O [18], kde M je atom K⁺, Na⁺ či Ca²⁺, n je stupeň

polykondenzace a z je 1, 2, 3 nebo více než 3. Síťové útvary jsou složeny z SiO_4 a AlO_4 tetraedrů spojených sdílenými atomy kyslíku [19].

Geopolymery jako trojrozměrné makromolekulární struktury, které vznikly exotermickou polykondenzační reakcí, nejvíce závisejí na koncentraci alkalických polysilikátů a na teplotě. Tyto materiály můžeme označit jako polysialáty, což jsou speciální druhy Al-O-Si anorganických polymerů. Pojmenování jednotlivých druhů polysialátů můžeme rozdělit do tří skupin [16], [20]:

- | | |
|---------------------------------|-----------------------|
| - Polysialate (PS) | -Si-O-Al-O- |
| - polysialate – siloxo (PSS) | -Si-O-Al-O-Si-O- |
| - polysialate – disiloxo (PSDS) | -Si-O-Al-O-Si-O-Si-O- |

Jednotlivé struktury polysialátů jsou uvedeny na Obr. 1.



Obr. 1 Struktury polysialátů [21]

Složení a struktura alkalického aluminosilikátového gelu závisí na velikosti, struktuře a koncentraci iontových druhů přítomných v médiu, tak jako na teplotě, délce ošetřování a na pH směsi [16]. Celková geopolymerní struktura je vysoce tepelně stabilní, může bez známek deformace, v závislosti na typu geopolymery, odolat teplotám až 1400 °C [20].

3.2 Alkalické aktivátory

Celou řadu přírodních práškových materiálů a vedlejších průmyslových produktů bohatých na SiO_2 a Al_2O_3 lze aktivovat použitím vhodných alkalických aktivátorů, které můžeme klasifikovat do 6 skupin podle jejich chemického složení [22],[23]:

1. zásady (hydroxidy): MOH ,
2. slabé bezkřemičité (nesilikáty) soli kyselin: M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF ,
3. křemičitany (silikáty): $\text{M}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$,
4. hliničitany (alumináty): $\text{M}_2\text{O} \cdot n \text{Al}_2\text{O}_3$,
5. hlinitokřemičitany (alumosilikáty): $\text{M}_2\text{O} \cdot n \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2 - 6) \text{SiO}_2$,
6. silné bezkřemičité soli kyselin: M_2SO_4 .

Ze všech těchto aktivátorů jsou nejlépe dostupné NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$ a Na_2SO_4 [23].

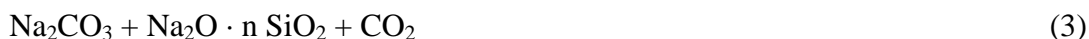
Druh a množství alkalického aktivátoru má vliv na rychlost reakce, zpracovatelnost a výsledné mechanické vlastnosti [24].

Vodní sklo

Nejobvyklejším alkalickým aktivátorem je vodní sklo, které řadíme k nehydraulickým pojivům, která tvrdnou za normální teploty. Vodní sklo je koloidní roztok sodných a draselných křemičitanů charakterizovaný silikátovým modulem S_M , který se upravuje na potřebnou hodnotu pomocí přídavku NaOH , resp. KOH [22]. Silikátový modul S_M vyjadřuje poměr látkového množství SiO_2 k látkovému množství Na_2O , případně K_2O [25].

V případě sodných vodních skel komerční produkty dosahují molárního poměru $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ hodnoty 1,6 – 3,3 a sušiny 35 – 45 % a u draselných vodních skel je molární poměr $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 2,7 – 4,2 a sušina se pohybuje mezi 28 – 55 % [26].

Pevný křemičitan sodný se vyrábí tavením sklářského písku se sodou za teploty 1300 až 1400 °C s probíhající reakcí ve sklářské peci ve tvaru:



Je třeba rozlišovat pevný křemičitan sodný a roztoky vodního skla, dodávané jako rozpuštěné vodní sklo a zahuštěné vodní sklo [17]. Ze vzniklé taveniny se získají chlazením vodou granule pevného křemičitanu sodného, jejichž hustota činí 2470 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Chemické složení se pohybuje kolem 76 % SiO_2 a 23 % Na_2O , přičemž zbytek tvoří nečistoty, jako Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO aj. Složení se obvykle udává molárním poměrem S_M , který bývá 3,2 až 3,5 [22].

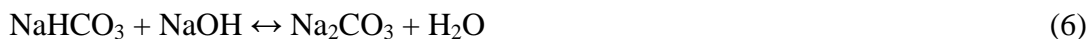
Rozpuštěné vodní sklo se získává z granulí v autoklávu, do něhož se po uzavření přivádí vodní pára pod tlakem (1,47 MPa) za stálého míchání. Dosahuje se teploty kolem 160 °C a více. Hustota se pohybuje v rozmezí 1330 až 1400 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Podle vzhledu jde o viskózní kapalinu s nažloutlým, nazelenalým nebo našedlým odstínem, s mírným zákalem [25].

Zahuštěné vodní sklo se vyrábí přídavkem NaOH k rozpuštěnému vodnímu sklu, čímž dojde ke snížení hodnoty molárního poměru $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ na předepsanou úroveň. Tím se zvýší jeho stabilita ke gelaci. Zahušťování se provádí při podtlaku 13,3 kPa. Hustota se v průběhu zahušťování kontroluje a podle potřeby upravuje [25].

Ve vodních sklech reagujících silně alkalicky existuje hydrolytická rovnováha [25]:



Vylučováním kyseliny křemičité ze solu ve formě gelu nastává tvrdnutí vodního skla, které je vyvoláno zejména snížením hodnoty pH, např. již vzdušným CO_2 . Poté se NaOH váže podle následujících reakcí [17]:



Ustavení nové rovnováhy způsobuje vylučování další kyseliny křemičité, která je dále silně kondenzována. Vytvoří se zmíněný gel, a tím nastane zpevnění za vzniku velmi rozvětvených kyselin polykřemičitých [17]. Urychlení tvorby gelu se dosahuje [22]:

- kyselinami (obvykle po zpracování),
- sloučeninami, které vlivem hydrolyzy vytvářejí kyseliny (urychlovače),
- hydroxidy, jejichž kationty kovů vytvářejí s anionem kyseliny těžce rozpustné sloučeniny, např. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$,
- přísadami, které při vysokých teplotách vytvářejí s vodním sklem tepelně stabilní sloučeniny.

Také přidavek portlandského cementu přispívá ke zpevňování vlivem tvorby těžce rozpustných silikáthydrátů [17].

Ve vodním skle se vyskytuje voda ve třech formách. U komerčních druhů vodního skla sodného se hydratace volné vody pohybuje na úrovni 12 %, vnější vázaná voda 36 % a vnitřní vázaná voda 8 %. Způsob výroby křemičitanů výrazně ovlivňuje rozdělení Na^+ -iontů mezi adsorpční a difusní vrstvu. Zvýšením koncentrace sodných iontů v difusní vrstvě dochází ke snížení jejich hydratace. To znamená, že způsobem výroby vodního skla lze zásadně ovlivnit pojivové vlastnosti [26]. Relativně vysoký podíl vody, která se nezúčastní reakce, vede k vysoké pórovitosti zatvrdlého vodního skla [17].

Nejvhodnější teploty pro tvrdnutí vodního skla leží mezi 15 až 25 °C. Nad touto teplotou se tvrdnutí velmi urychluje, pod danou teplotou zpomaluje a při teplotách pod 10 °C zastavuje [22].

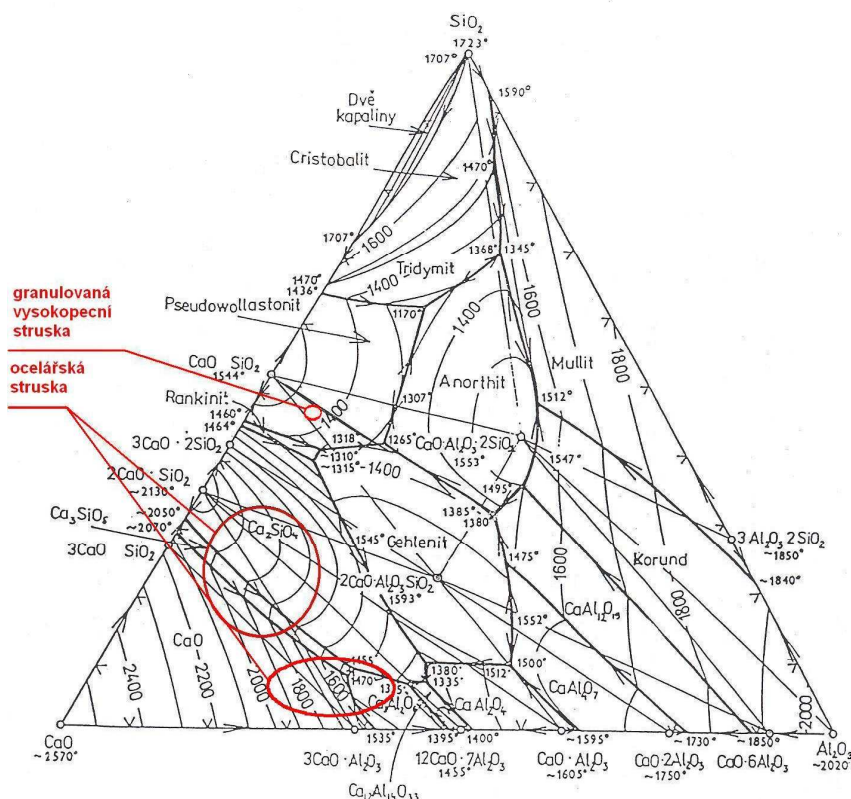
Pojivových vlastností alkalických silikátů se široce využívá v různých aplikacích a s různými kombinacemi pojiv, plniv a pigmentů. Pro výrobu nátěrových hmot, maltovin a omítkovin se kombinuje vodní sklo s páleným nebo hydratovaným vápnem a práškovými křemičitými sloučeninami (písek, pyrogenní typy SiO_2 , mikrosilika). Jako pojivo pro fasádní nátěrové hmoty se především používá draselné vodní sklo o vhodném modulu nebo draselné vodní sklo upravené koloidním roztokem oxidu křemičitého. Vodní sklo draselné je rovněž základem nátěrových hmot na sklo [26].

3.3 Alkalická aktivace strusek

Alkalicko-aktivované strusky, jako je VPS, OS, struska s vysokým obsahem fosforu a struska z výroby mědi vykazují nejen brzy, ale i později vyšší pevnosti a také mají lepší odolnost proti korozi, než je obvyklé u portlandského cementu [3].

Struska vnáší do systému oxidy SiO_2 , CaO a Al_2O_3 , jejichž podstatu vystihuje fázový diagram $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ uvedený na Obr. 2. Většina vhodných strusek má vyšší obsah CaO

a nižší obsah Al_2O_3 , proto je nutno dodat Al_2O_3 např. z narušených jílu jako jsou metakaoliny [27], [28].



Obr. 2 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fázový diagram [28]

V tomto diagramu je názorně vyznačena oblast GVS a OS. Oproti GVS není u OS stanoveno charakteristické složení a to z důvodu jejich vzniku, kdy do této skupiny zahrnujeme strusky z různých odvětví výroby oceli (viz. kap. 2.2). Z tohoto důvodu má OS na diagramu vyznačenou větší oblast než GVS.

Podle stupně iontového charakteru vazby lze silikátové a aluminosilikátové fáze strusky sestavit do této posloupnosti [25]:



Reakce C_3S s vodou probíhá velmi lehce, zatímco u CS pouze za zvýšené teploty. Rychlost průběhu hydratace složek ovlivňuje i tvorba komplexů [25].

Aktivátory např. u VPS lze rozdělit na síranové a zásadité. K síranovému buzení hydraulických vlastností se používá buď sádrovec, nebo anhydrit. Zpravidla se však přidává ještě portlandský cement nebo vápno, aby současně docházelo i k zásaditému buzení. Získanou směs označujeme jako struskosíranové cementy. Doporučené složení je 80 až 85 % strusky, 10 až 15 % anhydritu a 5 % portlandského cementu. Struskosíranové cementy se vyznačují malým vývinem hydratačního tepla a značnou odolností proti agresivním vodám. Zkoušky pevnosti v tlaku podle norem dosahují 20 až 30 MPa. Při tvrdnutí se tvoří obdobné sloučeniny vznikající u struskoportlandských cementů [11].

Vliv aktivátoru na mechanické vlastnosti alkalicky aktivované strusky se může u různých druhů strusek lišit. Alkalicky aktivované strusky dosahují vysokých pevností a ve

srovnání s portlandským cementem jsou odolnější proti působení agresivních látek, karbonatů, vysokých teplot a mají vyšší biocidní a baktericidní odolnost. Vyšší hodnota pH zajišťuje lepší ochranu výztuže, při hydrataci dochází k menšímu vývinu hydratačního tepla. Mezi nevýhody patří rychlejší tuhnutí, větší smrštění, dotvarování, nižší modul elasticity a kolísání pevností vlivem nejednotnosti složení strusky [8].

4 MECHANICKÉ A TEXTURNÍ PARAMETRY, HYDRATAČNÍ TEPLA

Mechanické vlastnosti keramických materiálů se hodnotí standardními metodami předepsanými zkušebními normami. Jsou to ve většině případů unifikované evropské normy (EN).

Stanovení pevnosti v tlaku

Pevnost v tlaku je nejdůležitější mechanická vlastnost, představuje poměr nejvyšší dosažené síly potřebné k destrukci zkušebního tělesa při namáhání tlakem a počátečního průřezu. Závisí především na hodnotě pórovitosti, velikosti pórů, jejich rozdělení a na pevnosti stěn makropórů. Pevnost je dále závislá na obsahu vlhkosti (vlivem vlhkosti klesá pevnost se vzrůstajícím obsahem vody nejprve rychle, potom pozvolněji), na směru působení síly, ale také na tvaru a velikosti zkušebních těles [29].

Stanovení pevnosti v tlaku u vzorků, kde je pojivem cement popisuje norma ČSN EN 196-1: Metody zkoušení cementu. Část 1: Stanovení pevnosti [30]. Uvedená norma popisuje referenční zkušební zařízení i postup stanovení. Metoda určuje stanovení pevnosti v tlaku a případně pevnosti v tahu za ohybu na zkušebních tělesech tvaru trámečku. Zkušební tělesa rozměrů 40 mm x 40 mm x 160 mm se zhotovují ze záměsi plastické malty obsahující jeden hmotnostní díl cementu, tři hmotnostní díly normalizovaného písku CEN a půl dílu vody. U referenčního postupu se malta připravuje mechanickým mícháním a zhutňuje se ve formě pomocí zhutňovacího stolku. Zkušební tělesa ve formách se ukládají 24 hodin ve vlhkém prostředí a po vyjmutí z forem se ukládají ve vodě do doby zkoušení pevnosti. Ve stanovené době se zkušební tělesa vyjmou z vody, zlomí se při stanovení pevnosti v tahu za ohybu, pokud je požadována, nebo se zlomí pomocí vhodných přípravků, které neovlivní poloviny trámečků škodlivým napětím a každá polovina trámečku se zkouší na pevnost v tlaku. Norma dále například stanovuje nároky na vlastní laboratoř, ve které se stanovení provádí, požadavky na formu, metodiku zhutnění, způsob vlhkého uložení i následného uložení ve vodě, definuje rovněž parametry vlastního testovacího zařízení včetně materiálů, ze kterých mají být vyrobeny destičky, které zprostředkovávají přenos síly.

Přestože norma ČSN EN 196-1 popisuje detailně metodiku stanovení pevnosti pro materiály na bázi cementových pojiv, její modifikací, zejména ve složení testovacích vzorků a způsobu uložení do doby zkoušky, ji lze alternativně použít i pro jiné typy vyráběných materiálů. S ohledem na úsporu materiálu je v průběhu výzkumu a vývoje nových směsí často provedena redukce velikosti zkušebních těles, například velikosti 20 x 20 x 20 mm.

Stanovení texturních parametrů

Mezi základní texturní parametry se řadí stanovení hustoty, objemové hmotnosti, nasákavosti, pórovitosti a velikosti pórů, stanovení velikosti částic a měření povrchu [31].

Hustota se stanovuje převážně pyknometrickou metodou, která je založena na stanovení objemu vzorku o známé hmotnosti. Pyknometrická metoda, avšak za použití rtuti se využívá i pro stanovení objemové hmotnosti, kterou můžeme stanovit dále vážením nasyceného vzorku v kapalině a na vzduchu, vážením ve rtuti či vážením v písku. Postupy pro stanovení nasákavosti uvádí norma ČSN 72 5010. Pro dokreslení obrazu mikrostruktury pevných látek slouží stanovení objemu pórů a rozdělení jejich velikosti [31].

Zrnitost soustavy je jedním z rozhodujících parametrů, které ovlivňují její technologické vlastnosti. Metody pro stanovení rozdělení velikosti částic lze třídit na:

a) síťové rozborů, b) sedimentační rozborů, c) počítače částic, d) třídiče. Při rozboru soustavy s širokým intervalem velikostí částic se metody často kombinují [31].

Měrný povrch práškových látek lze stanovit z granulometrické křivky nebo metodou propustnosti vzduchu. Stanovení měrného povrchu z granulometrické křivky vychází ze znalosti rozdělovací funkce velikostí částic, tvaru částic a jejich měrné hmotnosti. Podle těchto údajů se vypočítají povrchy jednotlivých částic obsažených v 1 g látky a ty se potom sečtou. Při výpočtu se postupuje tak, že celé rozpětí velikostí částic se rozdělí na frakce o určitém rozpětí velikosti částic; v každé frakci se určí střední velikost částice a hmotnost dané frakce a při výpočtu se předpokládá, že každá z frakcí je monodisperzní [31].

Jednou z metod pro stanovení vnějšího povrchu práškových látek je Blainova metoda založená na propustnosti plynu porézní vrstvou stlačené práškové látky. Blainova metoda je jednou z nejjednodušších a nejvíce používaných metod a normovaná se u nás používá pro posuzování jemností cementu. Je vhodná k měření povrchů v rozsahu 150 až 900 m².kg⁻¹. Princip Blainovy metody spočívá ve stanovení rychlosti průchodu vzduchu vzorkem s danou pórovitostí a rozměrem. Čím je vzorek jemnější, tím déle trvá, než se hladina v manometrické trubici ustálí. To znamená, že měrný povrch vzorku s jemností roste a tím klesá jeho propustnost [32].

Základem měření povrchu adsorpčními metodami je teorie sorpce plynu na pevných látkách. Používanými metodami jsou objemová metoda BET a chromatografická metoda. Pro měření adsorpční izotermy existují zásadně dvě metody – vážková a objemová. Vážkové metody, kde se množství sorbovaného plynu stanoví hmotnostně, jsou mnohem jednodušší než objemové, které jsou přesnější. Chromatografická metoda má celou řadu předností oproti klasické metodě BET a používá se převážně jako metoda komparační – naměřené hodnoty srovnáváme s hodnotou naměřenou na standardu o známém měrném povrchu. Objemová metoda BET je z těchto metod nejznámější a nejpoužívanější [31].

Stanovení hydratačních tepel

Stanovení hydratačního tepla u silikátových pojiv je možné obecně provádět přímou či nepřímou metodou. Přímé metody principiálně vychází ze sledování změny teploty zkušební vzorku za přesně definovaných okrajových podmínek a u nepřímé (rozpouštěcí) metody je hydratační teplo stanoveno z rozpouštěcího tepla hydratovaných zkušebních vzorků (po 7 a 28 dnech) ve směsi kyselin [33].

Metody nepřímé jsou relativně velmi přesné, ale lze jimi pouze stanovit celkovou hodnotu hydratačního tepla v jistém stádiu hydratace. V případě, že se tímto způsobem zjišťuje hydratační teplo u ne zcela hydratovaného vzorku, je nutné zkušební vzorek promýt ethylalkoholem a vysušit. Tímto postupem lze tedy teoreticky stanovit celkové hydratační teplo u zkušební vzorku v různém stádiu hydratace a ze zjištěné závislosti interpolací stanovit křivku průběhu intenzity vývinu hydratačního tepla [33].

Pomocí nepřímých metod sledujeme dynamicky veličiny, které jsou přímo úměrné intenzitě vývinu hydratačního tepla a celkovou hodnotu uvolněného hydratačního tepla poté můžeme stanovit integrací této intenzity. Existují tři nejpoužívanější typy nepřímých metod: a) metody adiabatické (semiadiabatické), kde při měření nedochází k výměně tepla mezi zkušebním vzorkem a okolním prostředím, b) izotermické metody, u kterých je zkušební vzorek temperován na konstantní teplotu a je měřen tepelný tok mezi zkušebním vzorkem a okolním prostředím, c) metody izoperibolické, kde hydratace zkušební vzorku probíhá v kalorimetru za přesně definovatelných podmínek [33].

Adiabatické metody jsou považovány za nepřesné a málo vypovídající, neboť během měření dochází vlivem uvolňování hydratačního tepla k enormnímu zahřátí zkušební

vzorku a tím k urychlení reakční kinetiky, zatímco u metody izotermické k žádné změně teploty zkušebního vzorku nedochází [33]. Izoperibolická metoda je vhodná na sledování dějů, které jsou ukončeny do 15 – 20 min. Důvodem je výměna tepla mezi reakční nádobkou a pláštěm kalorimetru, která se po této době uplatňuje [34].

5 METODY CHEMICKÉ A STRUKTURNÍ ANALÝZY

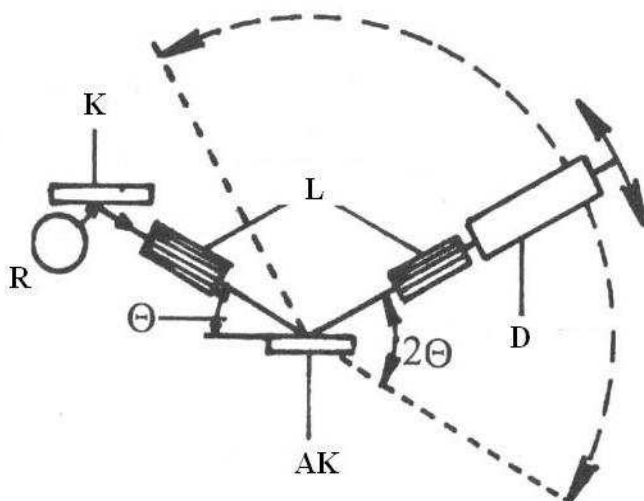
Rozdíl mezi strukturní a chemickou analýzou je v tom, že strukturní analýzou určujeme fázové složení vzorků a chemickou analýzou zjišťujeme prvkové složení. Strukturní analýza se opírá o výsledky chemické analýzy, bez znalosti chemického složení je identifikace fází v neznámých vzorcích často velmi komplikovaná.

Metody chemické analýzy lze rozdělit na: klasické a instrumentální. Do skupiny klasických metod patří například vážková a odměrná analýza. Tyto metody jsou pracné a jejich správné provedení je velmi závislé na zkušenosti pracovníka, nevyžadují nákladné přístrojové vybavení. Naproti tomu instrumentální metody jsou většinou prováděny s využitím velmi drahých přístrojů, jsou však velmi rychlé a po zaškolení může obsluha prakticky okamžitě poskytovat výsledky. Základním úkolem při zavádění těchto metod je vývoj vhodné metodiky stanovení a následně správná kalibrace přístroje. V případě strukturní analýzy platí v podstatě vše, co bylo uvedeno k instrumentálním metodám chemické analýzy, s výjimkou interpretace získaných dat, která vyžaduje zkušenost pracovníka.

5.1 Chemické metody

Rentgenová fluorescenční analýza

Rentgenová fluorescenční metoda je nejběžněji využívanou metodou chemické analýzy keramických materiálů. Na rozdíl od jiných instrumentálních metod (AAS, OE ICP) nevyžaduje převod vzorků do roztoku. Metoda je založena na měření a vyhodnocování sekundárního (fluorescenčního) rentgenového záření emitovaného vzorkem. Schématicky je konstrukce tohoto spektrometru uvedena na Obr. 3.



Obr. 3 Obecné schéma RTG fluorescenčního analyzátoru
(R...rentgenová lampa, K...vzorek, L...kolimátory,
AK...analyzující krystal, D...detektor) [35]

Analýzovaný vzorek (K) je připraven nejčastěji ve formě lisované tablety nebo tavené perly. Primární rentgenové záření emitované rentgenovou lampou dopadá na vzorek, kde vyrazí elektrony z vnitřních elektronových hladin na energeticky bohatší hladiny. Tento stav je nestálý a dochází ke zpětnému návratu elektronů na hladiny s nižší energií přičemž

přebytek energie se vyzáří ve formě fotonů, které svou energií odpovídají přítomným prvkům. Vznikne tak RTG emisní spektrum, ve kterém jsou obsaženy charakteristické čáry každého prvku obsaženého ve vzorku [35]. Toto záření dopadá na analyzující krystal, od kterého se dále odráží do detektoru (D). Měření se provádí s využitím rentgenových fluorescenčních spektrometrů, které mohou být vybaveny energiově disperzním, případně vlnově disperzním detektorem.

5.2 Strukturní metody studia materiálů

Mezi nejběžněji používané metody studia struktury materiálů patří rentgenová difrakční analýza (RTG difrakční analýza) a infračervená spektroskopie (IČ spektroskopie). RTG difrakční analýza slouží k charakterizaci krystalických látek, pomocí IČ spektroskopie lze hodnotit i látky amorfni.

5.2.1 Rentgenová prášková difrakční analýza

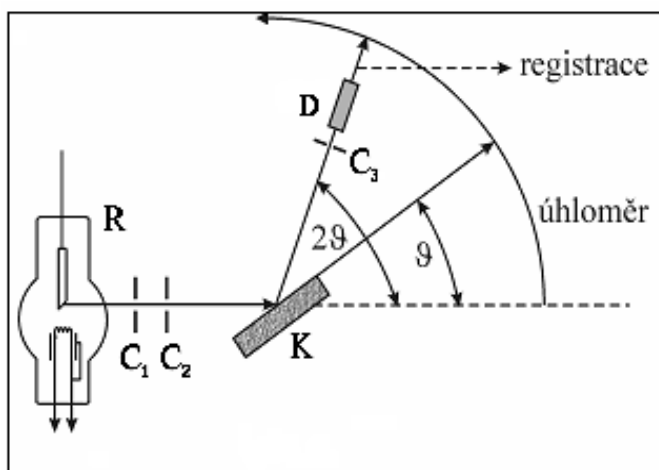
Pomocí RTG difrakční analýzy můžeme určovat fázové složení látek (materiálů). Tradičně se rozlišuje mezi určením kvalitativním (kvalitativní fázovou analýzou) a fázovou analýzou kvantitativní [36]. Předmětem kvalitativní fázové analýzy je určení fázového složení zkoumaného vzorku, tj. registrace a identifikace všech přítomných fází. Kvantitativní analýza poskytuje navíc informace o procentuálním zastoupení jednotlivých fází [37].

RTG difrakční analýza je založena na měření intenzity a rozložení difraktovaných svazků primárního rentgenového záření emitovaného vhodným zdrojem. Registrací paprsků rozptýlených na elektronových obalech atomů vzorku získáváme difrakční obraz. Uspořádání vnitřní struktury, tedy pravidelně opakujícího se motivu rozložení atomů krystalických látek, lze schématicky znázornit pomocí krystalických mříží, pro které jsou charakteristické parametry elementárních buněk. Atomy obsazují určité polohy, přičemž roviny protínající středy skupiny atomů, které v této rovině leží, označujeme jako difrakční roviny. Rentgenové záření rozptýlené (difraktované) na elektronových obalech atomů v těchto rovinách interferuje, dochází k jeho zesílení. Pro vznik interference je důležitý dráhový rozdíl dvou paprsků odražených od sousedních atomových rovin $2d \cdot \sin \Theta$, který se musí rovnat celočíselnému násobku vlnových délek $n \cdot \lambda$, podmínku zesílení udává Braggova rovnice (7).

$$2 \cdot d \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda \quad (7)$$

Kde: d ... mezirovinná vzdálenost [nm], Θ ... úhel, který svírá dopadající paprsek s rovinou krystalu, λ ... vlnová délka použitého rentgenového záření [nm], n ... celočíselný násobek

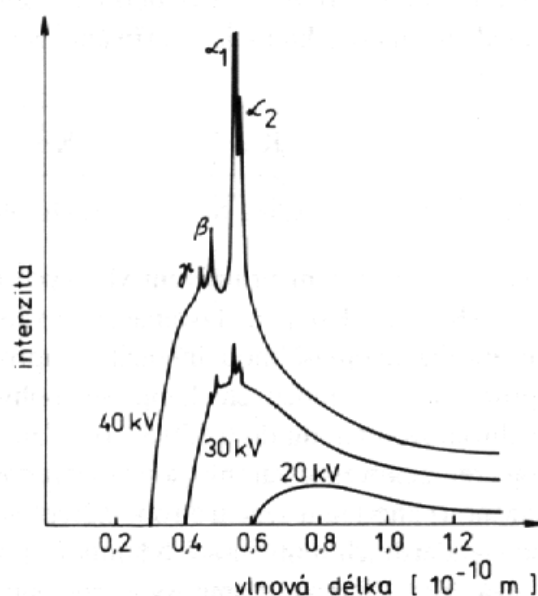
Vlastní měření se provádí pomocí rentgenových difraktometrů. Na Obr. 4 je uvedeno principiální funkční schéma jednoduchého rtg difraktometru. Svazek primárního záření vystupující z rentgenky R je vymezen soustavou kovových clon $C1$, $C2$, těsně za clonkami se do otočného držáku upevňuje vzorek K a studované difraktované záření je po vymezení clonou $C3$ detekováno vhodným detektorem [38].



Obr. 4 Schéma RTG difraktometru (R...rentgenka, C₁...clonky, K...vzorek, D...detektor) [38]

Základními prvky difraktometrů jsou:

1. *Zdroje RTG záření (lampa, rentgenka).* Záření vzniká prudkým zabrzděním velmi rychle letících elektronů o hmotu anody (z prvků o vysokém atomovém čísle). Dochází k vybuzení emisního spektra, jehož průběh je uveden na Obr. 5. Pro difrakční experimenty se využívá čára K α , spojité spektrum a čára K β musejí být odfiltrovány. Aby mohlo dojít k vybuzení emisního spektra v rentgence musí dojít k nažhavení katody. Přiložíme-li mezi katodu a anodu napětí, dají se elektrony do pohybu směrem k anodě. Při nárazu na anodu se jejich kinetická energie mění přibližně 1 % v RTG záření a 99 % kinetické energie se mění na teplo [39]. Pro účely RTG difrakční analýzy je anoda vyrobena nejčastěji z těchto prvků: Cu, Co, Mo, Fe, Cr.



Obr. 5 Rentgenové spektrum složené ze spojitého a charakteristického záření [35]

2. *Detektory rentgenového záření (D).* Volba detektoru zásadně ovlivňuje rychlost měření i kvalitu naměřených dat. Pořízení difrakčního záznamu však může podle rozsahu

úhlů, ve kterém je analýza prováděna, trvat i více než 10 hodin. Pro velkou část aplikací však postačí polohově citlivý či polovodičový detektor. Pro difrakční analýzu připadají nejčastěji v úvahu: a) *Plynový proporcionální detektor*, nazývaný Geiger-Müller, který využívá ionizaci plynu, ionizační proud úměrný počtu fotonů; b) *Scintilační detektor*, jako monokrystal NaI(Tl) dopovaný thaliem, kdy absorpce kvanta záření je doprovázena emisí světla, které je znásobováno fotonásobičem; c) *Polovodičový detektor*, který má polovodivé krystaly Si(Li), Ge, kde po dobu dopadu fotonů rentgenového záření, vznikají volné elektrony a díry vyvolávají napěťové nebo proudové pulzy na elektrodách a d) *Polohově citlivé detektory* (řada polovodičových diod – tzv. lineární detektory, film, nebo CCD kamery). Pro precizní měření se nejčastěji využívá scintilačních detektorů.

Výsledkem difrakční analýzy je registrovaný difraktogram měřeného vzorku, jeho vyhodnocením získáváme informaci o jeho fázovém složení. Difrakční obraz umožňuje získat strukturu krystalické látky. Abychom tuto strukturu získali, je nutné mít periodické prostředí krystalové mříže. Neuspořádaná struktura se nemůže řešit rentgenovou difrakcí. Dalším příkladem obtížně studovatelných látek pomocí RTG jsou nanočástice, měřením získáváme silně rozmazaný (difúzní) difrakční obraz s omezenou informací o struktuře, a proto se nedá určit uspořádání atomů, molekul v nanočásticích. U rentgenové difrakce se mohou objevit i další problémy související například s difrakcí na příliš velkých, malých nebo porušených krystalech, krystalech obsahujících vnitřní pnutí a poruchy mezirovinných vzdáleností ve struktuře a podobně, v důsledku těchto jevů dochází k posunu poloh difrakčních linií. Možný výskyt těchto problémů se musí brát v úvahu při vyhodnocování každého vzorku, proto je nutná znalost historie přípravy a zpracování vzorku.

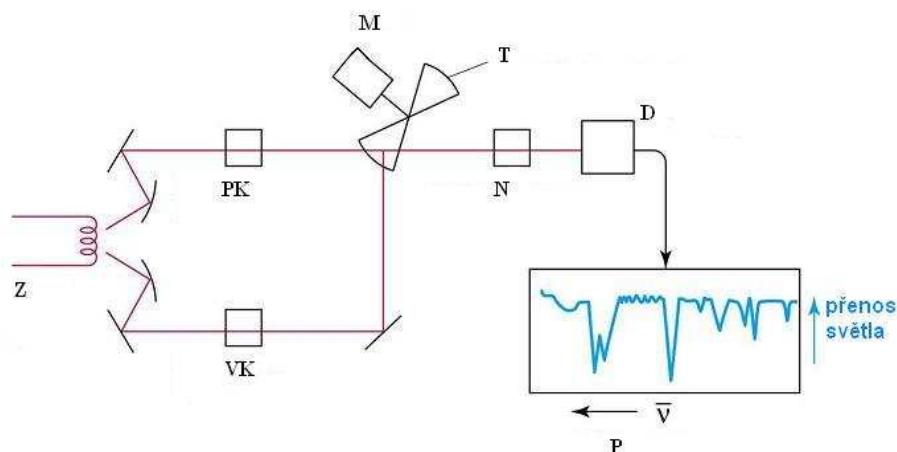
Abychom mohli látky identifikovat, musíme mít k dispozici databázi difraktogramů známých látek, se kterou difraktogram určované látky porovnáváme. Existuje organizace (International Centre for Diffraction Data, se sídlem v Newton Square ve státě Pennsylvania), která o databázi referenčních difraktogramů pečuje, soustavně zvyšuje její kvalitu, zlepšuje její rozsah a rozšiřuje ji po celém světě [36].

Pomocí rentgenové difrakce v materiálovém výzkumu se mohou určit mřížové parametry, může se stanovit vnitřní pnutí a stupeň deformace krystalové struktury, typ poruch krystalové struktury (vrstevné poruchy), velikost krystalů, může se identifikovat neznámá krystalická fáze, určit kvantitativní fázová analýza, charakterizovat amorfní látky a stupeň určení krystalinity, mohou se studovat textury a řešit krystalové struktury a mapy elektronové hustoty.

5.2.2 Infračervená spektrometrie

Infračervená spektroskopie je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a anorganických látek. Tato technika je založena na studiu změny intenzity infračerveného záření při průchodu analyzovaným materiálem. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,78 - 1000 μm , což odpovídá rozsahu vlnočtů $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$. Celá oblast bývá rozdělena na a) blízkou: $13000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, b) střední $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ (nejpoužívanější oblast), c) vzdálenou infračervenou oblast: $200 - 10 \text{ cm}^{-1}$ [40].

Aby došlo k absorpci infračerveného záření, musí během vibrace dojít ke změně dipólového momentu. K takové změně dochází jen u vazeb, které se „roztahují“ asymetricky [40]. Schématické znázornění dvouaparskového IČ spektrometru je uvedeno na Obr. 6.



Obr. 6 Schéma IČ spektrometru (Z...žhavý drát zdroje, PK...porovnávací kyveta, VK...vzorkovací kyveta, M...motor, D...detektor, T...rotační dělicí zrcadlo, N...monochromator, P...zapisovač) [41]

Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance (T) nebo jednotkách absorbance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmitance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje (I_0). Absorbance je definována jako dekadický logaritmus $1/T$. Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se používá vlnčet, který je definován jako převrácená hodnota vlnové délky a tedy uvedená závislost energie na vlnočtu bude funkcí lineární [40].

Prakticky se měří pomocí průchodových, neboli tzv. transmisních technik, a nebo pomocí odrazných, neboli tzv. reflexních technik. Využití transmisní techniky umožňuje provádět registraci infračervených spekter látek ve skupenství plynném, kapalném (resp. v roztocích) i v pevném. K měření se používají většinou kyvety, zhotovené z vhodného optického materiálu, který je propustný pro infračervené záření [40].

Přímé měření spekter na průchod je nejideálnější metodou získání kvalitních absorpčních spekter samotných materiálů s minimálním vlivem přípravy vzorků na kvalitu spektra. Tento způsob lze však prakticky aplikovat jen na samonosné filmy polymerů. Pro měření pevných vzorků v transmisním módu se používá nejčastěji techniky lisování tablet. Pro přípravu vzorku se asi 0,5 hmotnostních procent vzorku (podle velikosti jeho absorbance) homogenně promísí s vhodným optickým materiálem (nejčastěji KBr) ve vibračním mlýnku či achátové misce. Ve speciální formě se potom v lisu (za současné evakuace formy – kvůli odstranění atmosférické vody) lisuje vysokým tlakem (asi 2 GPa) samonosná tableta. Kvalitu tablety ovlivňuje řada faktorů spojených s její přípravou a v neposlední řadě nelze zanedbat nebezpečí chemické interakce vzorku s optickým materiálem [42].

Odrazných technik je v IČ spektroskopii celá řada. Jejich výběr se řídí tím, o jaký vzorek jde. Může jít o pevný (tvrdý nebo pružný), kapalný nebo silně viskózní vzorek. U pevných vzorků nás může zajímat reflexe na jednoduchém povrchu nebo absorpce tenké vrstvy na zrcadlově odrážejícím povrchu [40].

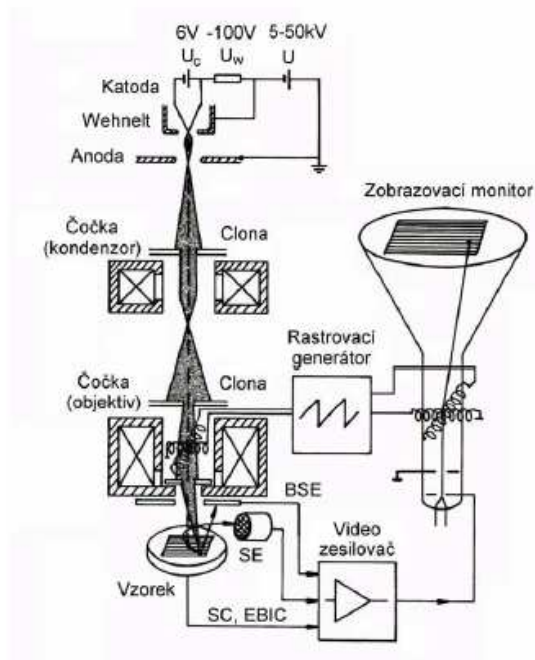
Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Disperzní infračervené spektrometry s mřížkovým monochromátorem mají svá omezení. Nedostatkem je především pomalost získávání spektra, malá citlivost, nízký poměr signálu k šumu, nemožnost získat dostatečně velké rozlišení v širokém rozsahu vlnočtů a

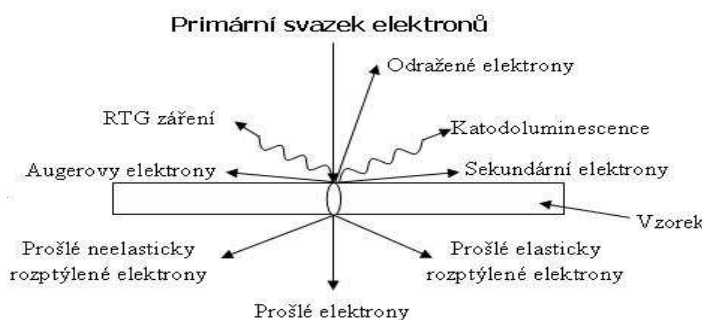
obtížnost měření silně absorbujících vzorků. Při infračervené spektrometrii s Fourierovou transformací (FTIR) se interferometricky získaný signál převede matematickou operací - Fourierovou transformací - na infračervené spektrum. Základem FTIR spektrometru je např. Michelsonův interferometr [40].

5.3 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Elektronová mikroskopie je metoda umožňující studium mikrostruktury zkoumaných objektů. Obecné schéma SEM je uvedeno na Obr. 7. Mikrostruktura je studována ve vakuu pomocí elektronového svazku, který vzniká emisí elektronů z katody, jež jsou dále urychlovány k anodě. Svazek je fokusován vhodně upraveným elektrostatickým, magnetickým nebo elektromagnetickým polem, aby bylo dosaženo požadovaného zvětšení [43]. Elektrony dopadají na pozorovaný preparát a vyvolávají řadu interakcí s hmotou vzorku elektrony (viz. Obr. 8). Pro studium povrchu se u SEM využívají sekundární elektrony a odražené elektrony. Tyto elektrony jsou pomocí vhodného potenciálu přitahovány na detektory, které vytváří signál upravený pro zpracování v zobrazovacím systému. Zobrazovacím systémem může být obrazovka, na které se vytváří příslušný obraz vzniklý rastrováním elektronového paprsku po snímané ploše. Výsledným obrazem je snímek, který zachycuje povrchovou strukturu preparátu [43].



Obr. 7 Schéma skenovacího elektronového mikroskopu [44]



Obr. 8 Výčet signálů vzniklých interakcí vysokoenergetického svazku primárních elektronů s povrchem vzorku

5.4 Metody termické analýzy

Metodami termické analýzy můžeme sledovat pochody, probíhající při zahřívání nebo ochlazování vzorků (pevných látek, minerálů, hornin). Sledované pochody zahrnují dehydrataci, oxidaci, tepelnou disociaci, krystalizaci, tání, sublimaci, polymeraci, fázové přeměny a jiné změny. Dílčí metody termické analýzy registrují změny hmotnosti vzorku, uvolňování nebo pohlcování tepla, vzácněji také změny objemové nebo rozměrové, vývoj nebo pohlcování plynů, změny elektrické vodivosti atd. [45].

Pro studium pevných chemických látek a minerálů jsou nejčastěji používané dynamické metody termické analýzy, kde je vzorek zahříván nebo ochlazován konstantní rychlostí podle předem nastaveného programu. Na rozdíl od dříve používaných metod statických, poskytují dynamické metody více informací a jsou i rychlejší [45].

Termogravimetrická analýza (TG)

TG je jednou ze základních metod termické analýzy a patří mezi dynamické analytické metody. Základním principem je měření změn hmotnosti analyzovaného vzorku při jeho plynulém zahřívání nebo ochlazování [45].

Výsledkem měření je TG křivka, která uvádí okamžitou hmotnost vzorku v závislosti na teplotě a čase. Tvar křivky je ovlivněn rychlostí ohřívání. Čím vyšší je rychlost ohřevu, tím užší je teplotní interval, ve kterém probíhá změna hmotnosti. Vysoká rychlost ohřevu však může vést k opomenutí malých změn na křivce, které mohou mít pro charakterizaci daného materiálu značný význam [46].

Diferenční termická analýza (DTA)

DTA patří také mezi dynamické metody. Sleduje pochody, při kterých dochází ke změnám fyzikálních, v některých případech i chemických, vlastností zkoumaného vzorku. Tyto změny se projevují uvolňováním nebo spotřebováváním tepelné energie (tj. exotermické a endotermické pochody). Při DTA se porovnávají změny teplot zkoumaného vzorku se srovnávacím vzorkem, který těmto změnám nepodléhá. Křivka v závislosti na teplotě, resp. čase pak vykazuje maxima nebo minima podle toho, zda došlo k exotermní nebo endotermní reakci. Neexistuje konvence, která by určovala, jakým směrem se mají vynášet exotermní a endotermní píky. Podle množství pohlcené nebo uvolněné energie, která je úměrná ploše píku na křivce, můžeme usuzovat na kvantitu součástí ve vzorku [45].

Metoda DTA je používána k určování různých fyzikálních změn v materiálech, uplatňuje se v nejrůznějších oborech chemie, z hlediska materiálového inženýrství je

nejvýznamnější měření teploty skelného přechodu, ze které můžeme určovat stupeň krystalinity či fyzikální stárnutí materiálu [47].

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Použitý materiál

Strusky: jako základní zkoumané suroviny byly vybrány rychle chlazené pánvové OS z ArcelorMittal Ostrava a.s., s označením 03009, 07309, 04509 a jedna struska GVS. Chemické složení jednotlivých strusek je uvedeno v Tab. 3.

Tab. 3 Chemické složení studovaných strusek

Označení	Fe celk.	S	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Bazicitá C/S
GVS	-	-	42,8	37,1	8,9	6,7	0,57	0,53	0,27	-	< 0,06	0,87
03009	3,72	0,05	21,97	41,29	11,58	15,69	0,86	3,77	0,37	0,10	0,04	1,88
04509	7,35	0,09	17,34	29,81	21,56	15,55	1,64	5,99	0,37	0,30	0,13	1,72
07309	1,39	0,105	11,19	58,42	6,25	19,46	0,59	0,61	0,13	<0,03	<0,02	5,22

Vzhled strusek před pomletím je znázorněn na Obr. 9



Obr. 9 Ukázky strusek před pomletím (zleva nahoře GVS, 04509, 03009 a 07309)

Aktivátor: jako alkalický aktivátor bylo použito vodní sklo od firmy Kittfort Praha s.r.o., o složení 8,34 % Na₂O a 26,44 % SiO₂ a hustotě 1,348 g.cm⁻³. Vodní sklo bylo upraveno přidavkem 50 %-ního roztoku NaOH na silikátový modul 2,00. Objem přídatku NaOH představoval 11,94 ml na 100 ml původního roztoku vodního skla. Upravené vodní sklo se dávkovalo v množství 30,36 ml na 100 g strusky, což odpovídá dávce 5 hm. % Na₂O.

Voda: destilovaná voda

6.2 Příprava vzorků pro testy

Vstupní strusky byly pomlety v kulovém mlýně (BRIO Hranice s.r.o., typu OM 20). Pro přípravu vzorků byla připravena frakce síťováním pod 0,09 mm na zařízení pro síťovou analýzu Retsch VE 1000. Získané frakce strusek byly aktivovány vodním sklem (sada č. 1) a hydratovány pomocí vody (sada č. 2).

Sada č. 1 Alkalická aktivace vzorků strusek definované zrnitosti byla provedena vodním sklem. Složení záměsí je uvedeno v Tab. 4.

Tab. 4 Složení záměsí vzorků strusek aktivovaných vodním sklem

Označení vzorku	Hmotnost strusky [g]	Objem vodního skla		Objem vody [ml]
		[ml]	Dávka NaOH (hm. %)	
GVS	300,5	91,23	5	2,00
07309*	150,0	45,54	5	0
04509	150,0	45,54	5	0
	136,0	41,29	5	0
03009	150,0	45,54	5	0
	145,6	44,2	5	0

* Zatuhla příliš rychle

Sada č. 2 Hydratace vzorků strusek pomocí destilované vody byla provedena u strusek 04509, 07309 a 03009. Výběr těchto strusek byl proveden na základě stanovení obsahu volného oxidu vápenatého dle ČSN EN 451-1: Metoda zkoušení popílku, Část 1: Stanovení obsahu volného oxidu vápenatého. Obsahy volného vápna jsou uvedeny v Tab. 5 společně s množstvím strusky a záměsové vody. V případě GVS vzhledem k nízkému obsahu volného CaO (0,05 hm. %) nebyly připraveny vzorky s vodou.

Tab. 5 Složení záměsí vzorků strusek hydratovaných pomocí vody

Označení vzorku	Obsah CaO (hm. %)	Hmotnost strusky [g]	Objem vodního skla [ml]	Objem vody [ml]
04509	0,13	150	0	31
03009	0,58	150	0	49
07309	7,2	150	0	63

Směsi připravené podle receptur uvedených v Tab. 4 a Tab. 5 byly ručně promíseny a zaformovány do forem o rozměrech 20 x 20 x 20 mm. Pro odstranění vzduchových bublin u zaformovaných vzorků byla forma provibrována na zhutňovacím stolku. Zaformované vzorky byly následně uloženy po dobu 24 hodin ve vlhkém prostředí. Po této časové periodě byly vzorky odformovány a uloženy ve vlhkém prostředí (relativní vlhkost 100 %) do doby konání testů. Fotografie čerstvě odformovaných vzorků jsou uvedeny na Obr. 10 (sada 1) a Obr. 11 (sada 2).



GVS



04509



03009



07309

Obr. 10 Sada č. 1 Vzorky aktivované vodním sklem



Obr. 11 Sada č. 2 Vzorky hydratované pomocí vody (zleva 04509, 03009 a 07309)

6.3 Použité metody

6.3.1 Stanovení pevnosti

Pro stanovení pevnosti byl použit hydraulický lis od firmy BRIO Hranice s.r.o., laboratorní lis 20/160 kN, typu Compact LLB 1 (viz. Obr. 12). Rychlost zatěžování v průběhu testů byla 2400 N/s.



Obr. 12 Hydraulický lis na zkoušku pevnosti v tlaku

6.3.2 SEM

Na SEM byl použit řádkovací elektronový mikroskop PHILIPS XL-30 s rentgenovým spektrometrem EDAX, vybavený detektory sekundárních a odražených elektronů a možností rozlišení 3,5 nm při 30 kV a 25 nm při 25 kV. Použitý elektronový mikroskop je vyfocen na Obr. 13.



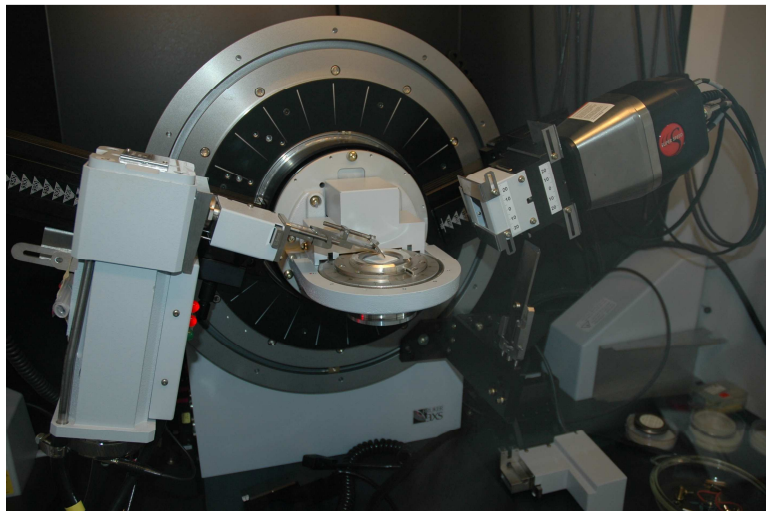
Obr. 13 Skenovací elektronový mikroskop

6.3.3 Rentgenová prášková difrakční analýza

Rentgenová prášková difrakční analýza byla provedena na přístroji BRUKER D8 ADVANCE typ (theta/2theta) vybaveném pozičně citlivým detektorem VANTEC. Na Obr. 14 je zachycen pohled na kobaltovou lampu a pozičně citlivý detektor VANTEC během měření.

Vzorky byly homogenizovány rozetřením v achátové třecí misce. Pro účely analýzy byl práškový materiál uchycen do rotačního držáku. K určení poloh difrakčních linií na registrovaných rentgenových práškových difrakčních záznamech byl použit software DIFFRAC^{plus} BASIC (Bruker AXS.).

Pro určení fází byla použita databáze PDF-2 RELEASE 2004 (ICCD).



Obr. 14 RTG difraktometr

6.3.4 Infračervená spektrometrie

Pro měření infračervených spekter vzorků původních, alkalicky aktivovaných strusek byl použit infračervený spektrometr s Fourierovou transformací FTIR 2000 (PERKIN ELMER). Měření pomletých vzorků připravených ve formě KBr tablet (obsah měřeného vzorku v tabletě 0,5 hm. %) bylo provedeno v transmisním módu. Měření bylo provedeno v rozsahu $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ s rozlišením 4 cm^{-1} , každé spektrum představuje průměr 32 skenů. Vyhodnocení registrovaných spekter bylo provedeno pomocí programu OMNIC. Fotografie použitého IČ spektrometru je na Obr. 15.



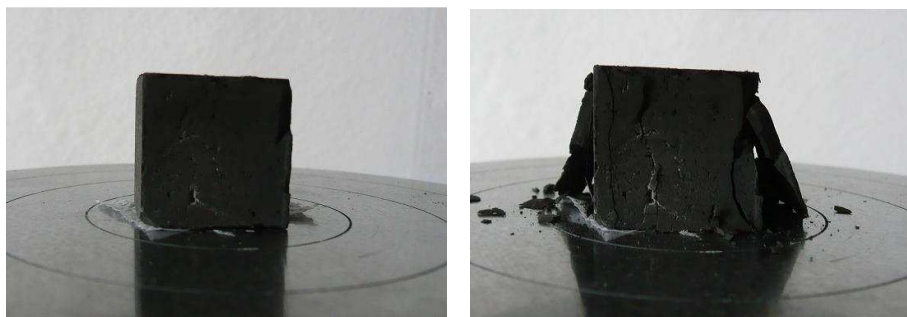
Obr. 15 IČ spektrometr FTIR2000

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

Alkalická aktivace u strusky GVS za přidání malého množství vody probíhala obvyklým způsobem v porovnání se struskami 04509 a 03009, které se při míchání mírně zahřály a rychle tuhly. Struska 07309 se při ručním mísení zahřála výrazněji, již při míchání zatuhla a nebylo z ní možné vytvořit požadované vzorky. I přes to, že se tuto strusku nepodařilo zaformovat, byly na ní provedeny všechny zkoušky až na stanovení pevnosti v tlaku.

Vzorky strusek hydratované pomocí vody byly dobře formovatelné a oproti struskám aktivovaným vodním sklem se déle zpracovávaly ručním mísením do homogenního stavu. Strusky 03009 i 07309 se při míchání mírně zahřály, a aby bylo možno strusku 07309 zaformovat, bylo nutné přidat větší množství vody než tomu bylo u ostatních (viz. Tab. 5).

U připravených vzorků (viz. Tab. 4 a Tab. 5) bylo provedeno stanovení pevností v tlaku po 2, 7 a 28 dnech hydratace. Příklad vzorku před testem a po testu pevnosti v tlaku je uveden na Obr. 16.

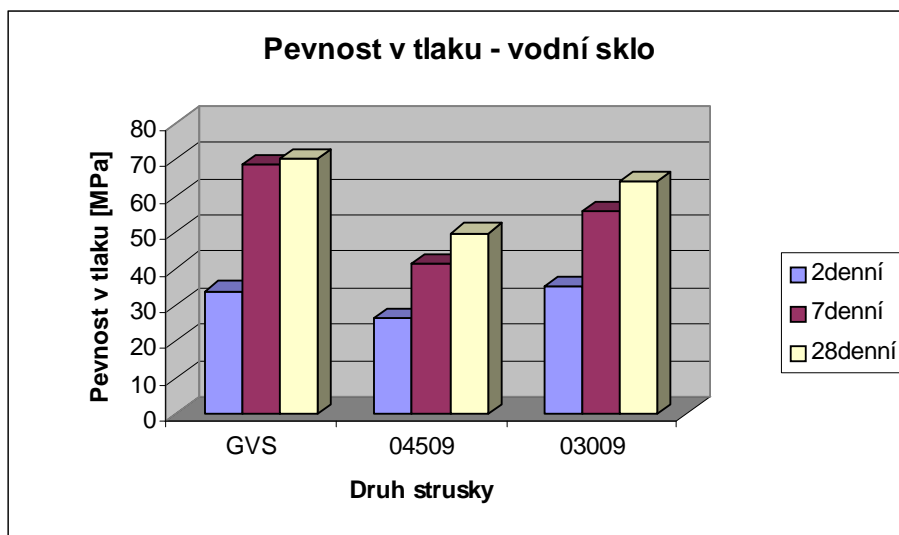


Obr. 16 Ukázka vzorku před a po zkoušce pevnosti v tlaku

Hodnoty pevnosti v tlaku pro vzorky strusek aktivovaných vodním sklem jsou uvedeny v Tab. 6, pro vzorky hydratované vodou jsou uvedeny v Tab. 7. Naměřené hodnoty jsou dále graficky prezentovány pomocí krabicových grafů na Obr. 17 a Obr. 18. Uvedené hodnoty pevností jsou průměrem minimálně ze tří měření.

Tab. 6 Pevnost v tlaku u vzorků strusek aktivovaných vodním sklem sada č. 1

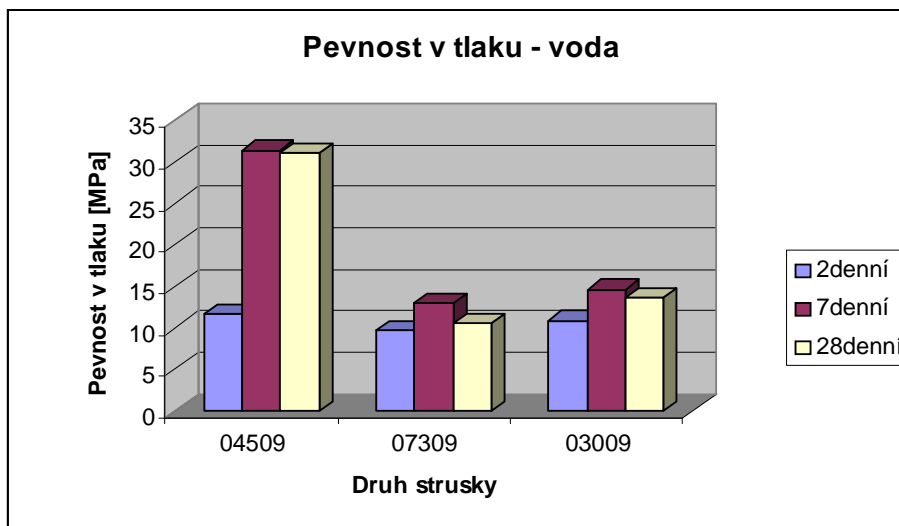
Druh strusky	Doba hydratace		
	2 dny [MPa]	7 dnů [MPa]	28 dnů [MPa]
GVS	33,76	68,77	70,25
07309	Zatuhla příliš rychle		
04509	26,41	41,43	49,82
03009	35,30	55,65	63,95



Obr. 17 Závislost pevnosti v tlaku na době hydratace u vzorků aktivovaných vodním sklem

Tab. 7 Pevnost v tlaku u hydratovaných záměsí strusek a vody sada č. 2

Druh strusky	Doba hydratace		
	2 dny [MPa]	7 dnů [MPa]	28 dnů [MPa]
04509	11,68	31,39	31,09
07309	9,73	12,96	10,51
03009	10,90	14,65	13,61



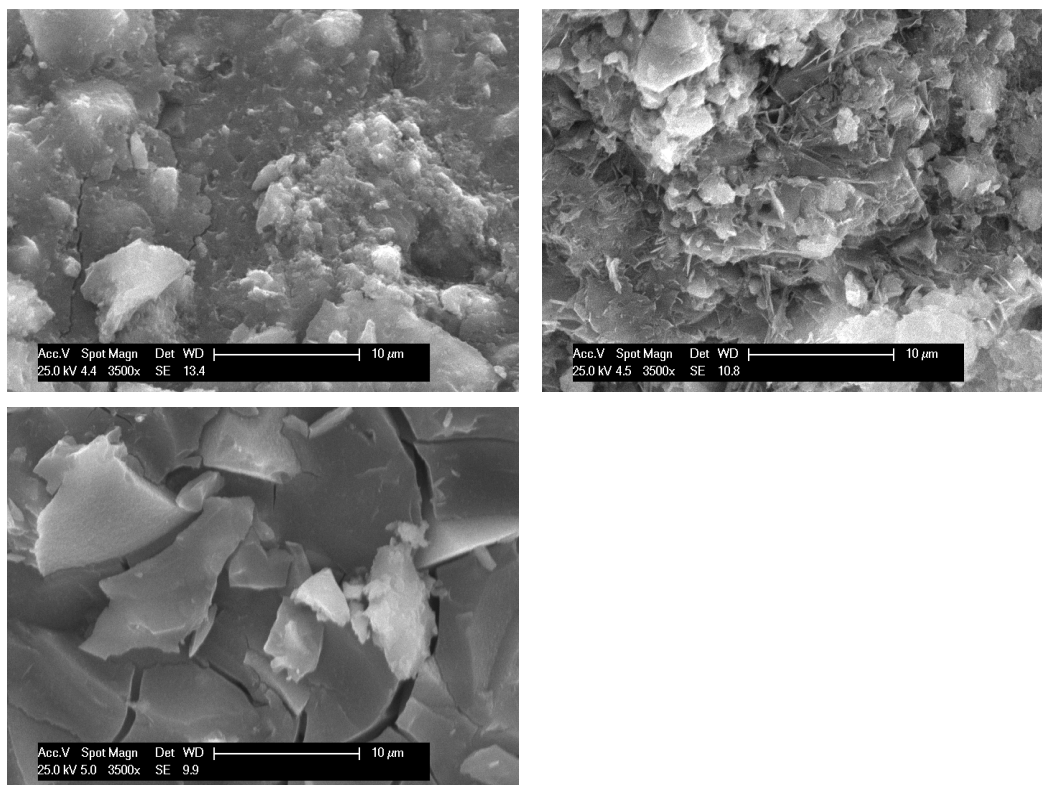
Obr. 18 Závislost pevnosti v tlaku na době hydratace u vzorků hydratovaných pomocí vody

Z uvedených výsledků pevností v tlaku (Tab. 6 a Tab. 7) je pro vzorky strusek připravených: i) s vodním sklem a ii) s vodou evidentní:

ad i) hodnoty pevností v tlaku vykazují stoupající trend s dobou hydratace. Nejvyšší hodnotu pevnosti v tlaku po 28 denní hydrataci vykazuje GVS a struska 03009. U strusky 07309 nebylo možno směs zaformovat z důvodu jejího velmi rychlého zatuhnutí v průběhu mísení.

ad ii) hodnoty pevností v tlaku mají rostoucí trend pouze po dobu hydratace 7 dní, 28 denní pevnosti jsou téměř identické se sedmidenními. Výrazně nejvyšší hodnotu 28 denní pevnosti vykazuje struska 04509.

Části odštipnutého vzorku po zkoušce pevnosti v tlaku u strusky GVS a pro porovnání u strusek 03009 s vodním sklem a 03009 hydratovanou vodou byly uchovány pro SEM.



Obr. 19 Povrchy lomů vzorků pořízené pomocí SEM (vlevo nahoře je povrch vzorku strusky 03009 aktivované vodním sklem, vpravo nahoře vzorek 03009 hydratovaný pomocí vody a vpravo dole vzorek strusky GVS aktivované vodním sklem)

Z fotografií pořízených pomocí SEM (viz. Obr. 19) můžeme porovnat povrch strusky 03009 aktivované vodním sklem a hydratované vodou. Po aktivaci vodním sklem je struktura vzorku výrazně kompaktnější na rozdíl od vzorku hydratovaného pomocí vody. Struktura lomu vzorku u strusky 03009 hydratované vodou je nesterjnorodá a necelistvá, což se výrazně projevilo na hodnotách pevnosti v tlaku (viz. Tab. 6 a Tab. 7). Vzorek strusky GVS aktivované vodním sklem je na povrchu znatelně hutnější a celistvější než vzorek 03009 s vodním sklem a vykazuje i vyšší pevnosti v tlaku (viz. Tab. 6). Viditelné trhlinky na povrchu vzorku jsou důsledkem šíření trhlin v důsledku vnitřního pnutí v průběhu zkoušky pevnosti v tlaku.

Vzorky po testu pevnosti v tlaku byly pomlety pomocí laboratorního vibračního mlýnu typu VM 4 (doba mletí 30 s). Část pomletého vzorku byla uschována pro studium pomocí RTG difrakční analýzy a IČ spektrometrie. U části pomletého vzorku byla zastavena hydratace pomocí acetonu (rozemletý vzorek se opakovaně roztírá s malým množstvím

acetonu v achátové třecí misce, a sice tak dlouho, dokud nedojde k odpaření acetonu), tyto vzorky byly uchovány pro případné další studium jejich struktury.

Čerstvě pomleté vzorky po 28 denní hydrataci byly vysušeny 24 h při teplotě 65 °C a následně podrobeny stanovení ztráty žíháním. Pro stanovení hodnoty ztráty žíháním byly vzorky podrobeny ohřevu na teplotu 1000 °C s náběhem 35 °C/min. po dobu 2,5 hod. Stanovené hodnoty ztráty žíháním jsou uvedeny v Tab. 8 a Tab. 9.

Tab. 8 Ztráta sušením a žíháním vzorků aktivovaných vodním sklem

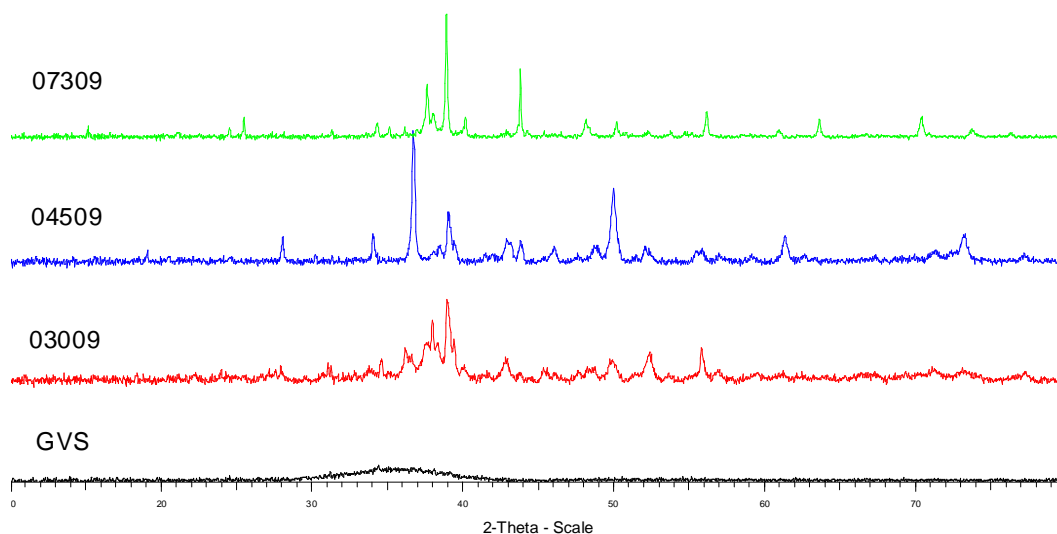
Druh strusky	Ztráta žíháním [%]
GVS	8,713
07309	13,464
04509	9,650
03009	8,866

Tab. 9 Ztráta sušením a žíháním vzorků hydratovaných vodou

Druh strusky	Ztráta žíháním [%]
07309	20,602
04509	7,987
03009	13,135

Wang a Yan [48] uvádějí tento postup žíhání pro možnost stanovení „neodpařitelné“ vody, která souvisí s přítomností hydratovaných fází. Z uvedených výsledků ztráty žíháním je patrné, že nejvyšší množství vody vázané v hydratačních produktech vykazuje struska 07309 a to v obou případech. U vzorků 03009 a 07309 je ztráta žíháním vyšší u vzorků hydratovaných vodou, u vzorku 04509 je tato hodnota vyšší u vzorku aktivovaného vodním sklem.

Pomocí rentgenové difrakční analýzy bylo stanoveno původní fázové složení u všech testovaných strusek. Na Obr. 20 je provedeno srovnání difrakčních záznamů studovaných strusek, v Tab. 10 je pro každou strusku uveden přehled identifikovaných fází. RTG difrakční záznamy s vyznačenými pozicemi difrakčních linií jednotlivých fází jsou uvedeny v Příloze I.



Obr. 20 RTG difrakční záznamy studovaných strusek

Podle RTG záznamu strusek (Obr. 20) je vidět amorfni struktura GVS v porovnání s OS, kde se vyskytují minerální fáze. Pokud porovnáme největší píky minerálních složek na záznamu, pak můžeme konstatovat, že velikost píků není tak výrazná, jak by pro krystalickou strukturu mělo být a proto nemůžeme jednoznačně říci, že se v tomto případě jedná o čistě krystalický materiál. Je evidentní, že vzniklé krystalické fáze jsou nedokonale krystalické, a také lze konstatovat, že OS obsahují skelnou fázi a to v důsledku jejich rychlého ochlazení při odběru. Výčet identifikovaných fází u jednotlivých strusek je uveden v Tab. 10.

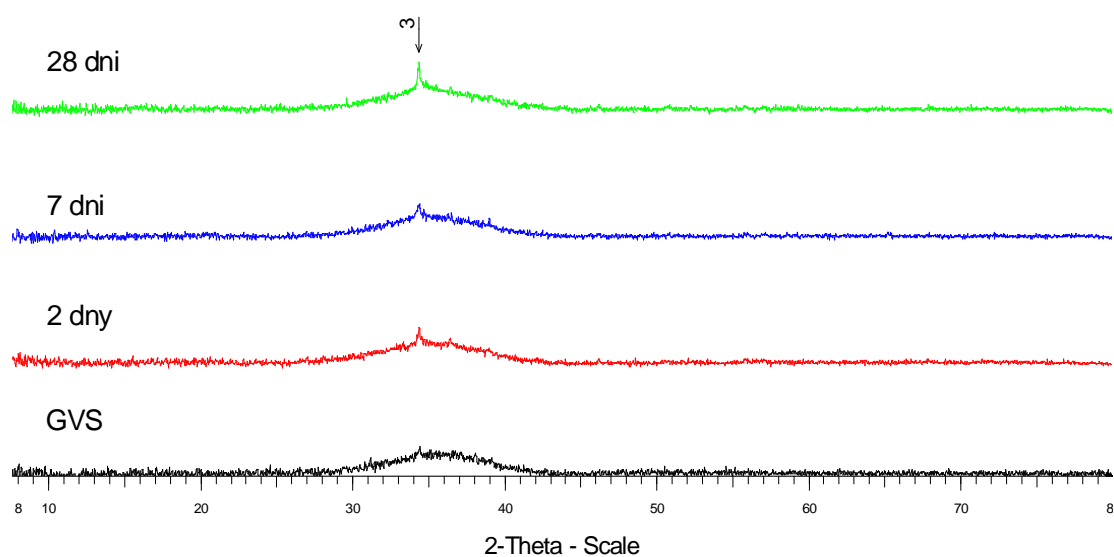
Tab. 10 Výčet identifikovaných fází u jednotlivých strusek

Struska	C	Ge	F	M	C _β	Fe	A	G	C _γ	N	S	Si	O	E	W	H	P	L	T
GVS	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
03009	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
04509	-	+	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-
07309	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	+	+	+

Legenda:

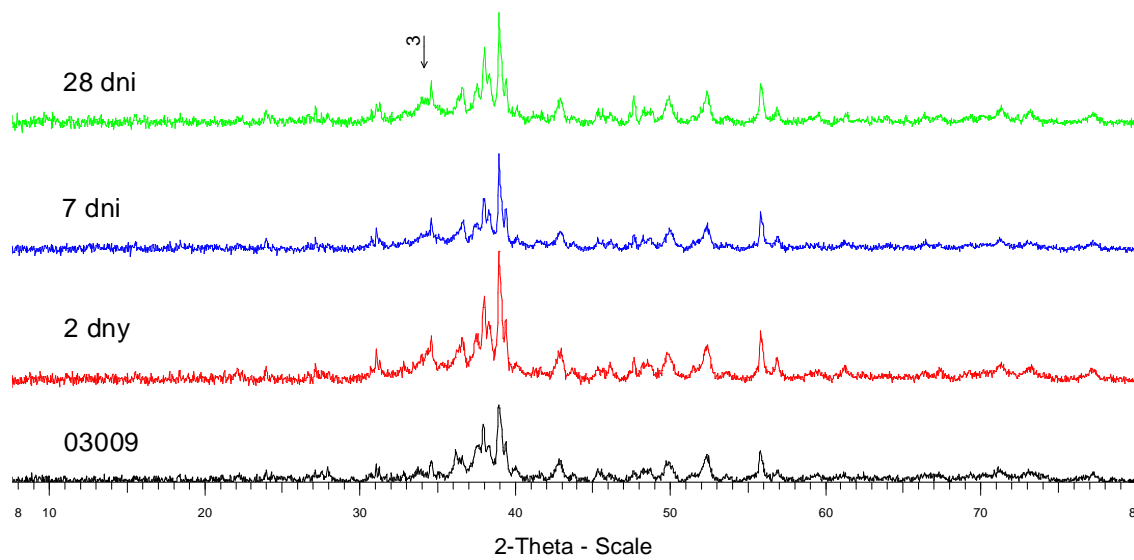
C	CaCO ₃ ,	S	spinel (Mg _{0,64} Al _{0,36})(Al _{0,82} Mg _{0,18}) ₂ O ₄ ,
Ge	gehlenit Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ ,	Si	SiO ₂ ,
F	Fe ₃ O ₄ ,	O	CaO,
M	merwininit Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ ,	E	(MgO) _{0,77} (FeO) _{0,23} ,
C _β	β C ₂ S,	W	wüstite FeO,
Fe	α – železo,	H	Ca ₉ (Al ₆ O ₁₈),
A	akermanit Ca ₂ Mg(Si ₂ O ₇),	P	periklas MgO,
G	(MgO) _{0,841} a (MnO) _{0,159} ,	L	Ca ₃ (SiO ₄)O,
C _γ	γ C ₂ S,	T	portlandit Ca(OH) ₂
N	Mg _{0,9} Mn _{0,1} O,		

Na Obr. 21 jsou uvedeny difrakční záznamy alkalicky aktivované GVS registrovaných v časových periodách odpovídajících zkouškám pevnosti v tlaku, pro porovnání je dále uveden difrakční záznam původní GVS. Z difrakčních záznamů je evidentní setrvávající rentgenově amorfni struktura GVS v průběhu jejího zrání. Difrakční pík s maximem u $d = 0,304$ nm u vzorků alkalicky aktivované GVS identifikuje přítomnost C-S-H (I.) gelu, tato fáze je označena číslem 3. S dobou zrání intenzita této difrakční linie narůstá, což signalizuje nárůst objemu této fáze, případně reorganizaci její struktury v lépe uspořádanou. S dobou zrání roste hodnota pevnosti v tlaku, což podněcuje výše uvedené tvrzení.

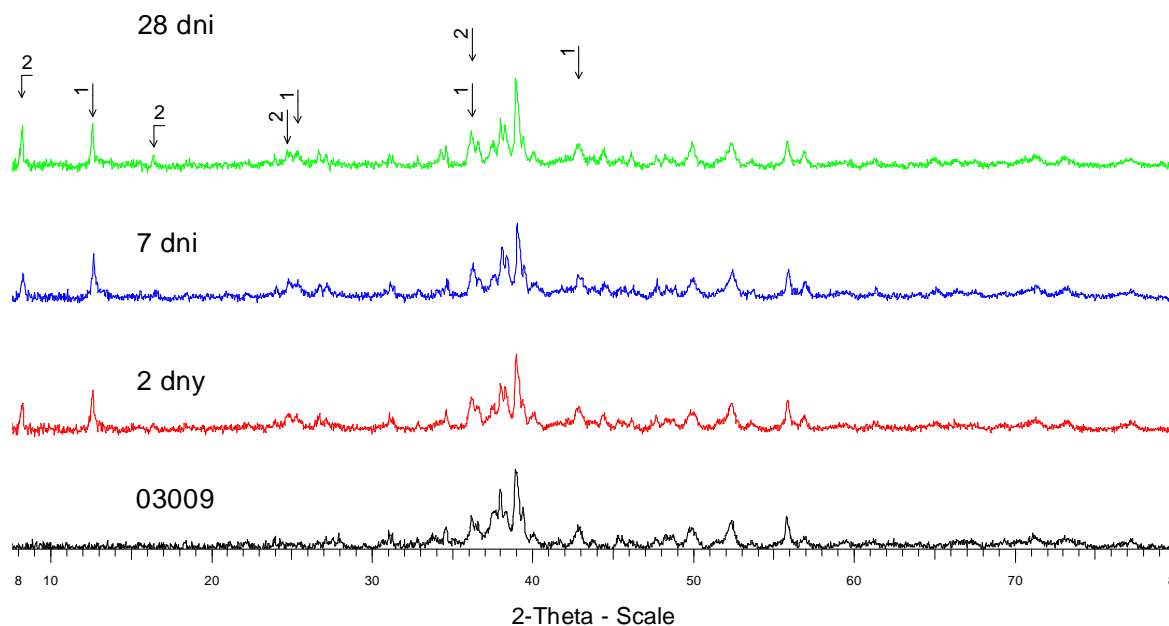


Obr. 21 RTG difrakční záznam strusky GVS aktivované vodním sklem

Při porovnání vzorků strusek 03009 s vodním sklem (viz. Obr. 22) se stejnou struskou hydratovanou pomocí vody (viz. Obr. 23) je vidět že, u strusky aktivované vodním sklem vzniká C-S-H (I.) gel, zatímco u strusky hydratované vodou dochází ke vzniku hydrátů.



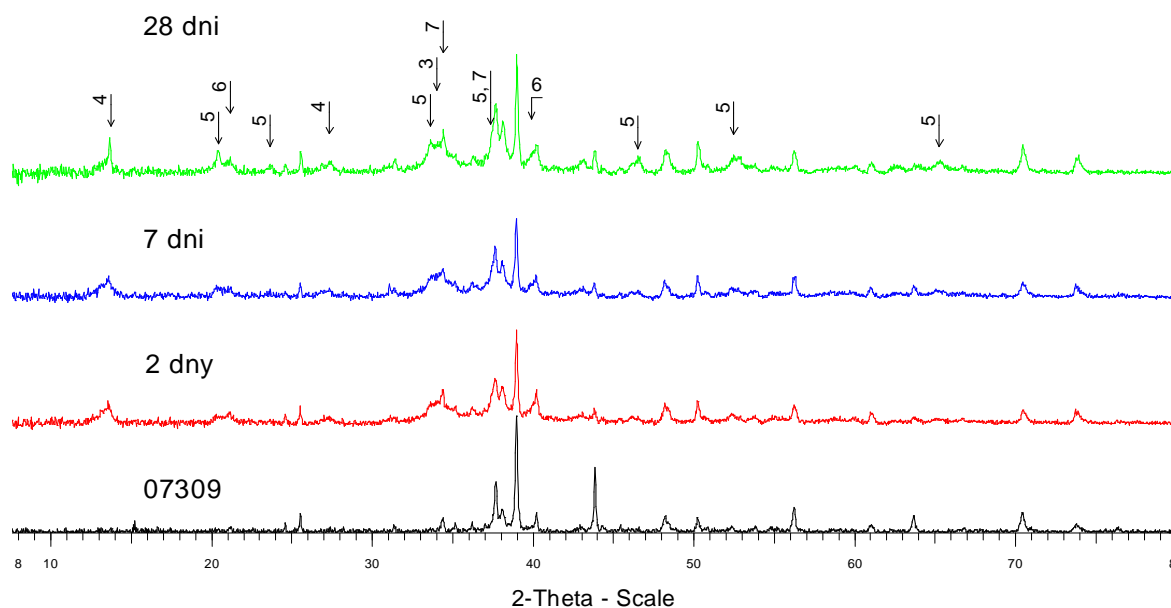
Obr. 22 RTG difrakční záznam strusky 03009 aktivované vodním sklem



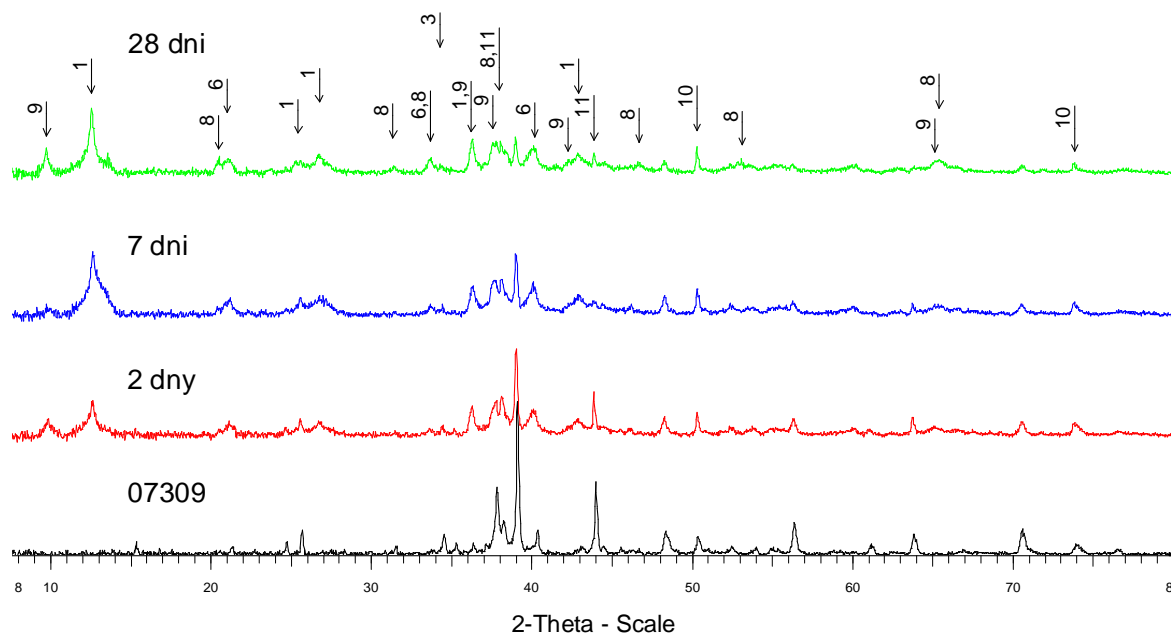
Obr. 23 RTG difrakční záznam strusky 03009 hydratované vodou

Vznik krystalických hydrátů u vzorku hydratovaného vodou se pak nepříznivě odrazil na hodnotách pevnosti v tlaku. Hodnota ztráty žháním pro vzorek hydratovaný vodou cca 13 hm. % (viz. Tab. 9) odpovídá množství vody fixované ve vzniklých hydrátech. Hodnota ztráty žháním pro vzorek aktivovaný vodním sklem cca 8 hm. % (viz. Tab. 8) odpovídá množství vody fixované ve vzniklém C-S-H gelu. C-S-H gel byl na RTG difrakčním záznamu potvrzen přítomností difrakční linie s d hodnotou 0,304 nm. Nárůst intenzity této difrakční linie opět dobře koreluje s hodnotami pevnosti v tlaku, která dosahuje u tohoto vzorku maxima po 28 dnech. Na rozdíl od vzorku aktivovaného vodním sklem, nebylo možné u vzorku hydratovaného vodou identifikovat difrakční linii potvrzující přítomnost C-S-H gelu. Naopak výrazné difrakční linie fáze $\text{Ca}_2\text{Al}((\text{AlSi})_{1,11}\text{O}_2)(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{2,25}$ a $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ jsou patrné již po druhém dni zrání. Rozdíl v nárůstu pevnosti po 2 a 7 denním zrání není výrazný a signalizuje fakt, že téměř finální struktura produktu je utvořena již po dvou dnech hydratace.

Pro strusku 07309 jsou uvedeny difrakční záznamy vzorku této strusky 07309 aktivované vodním sklem (Obr. 24) a hydratované vodou (Obr. 25). Na obou obrázcích je dále uveden difrakční záznam původní strusky. V porovnání RTG difrakčního záznamu původního vzorku strusky 07309, která obsahuje β C_2S (které je reaktivnější než γ C_2S , které obsahuje vzorek strusky 03009), s alkalicky aktivovanou struskou 07309 (viz. Obr. 24) zjistíme, že vlivem rozpouštění C_2S při přechodu Ca^{2+} iontů do roztoku vznikají hydrosilikátové fáze, tobermorit [49] a současně také vzniká C-S-H (I.) gel. Hodnoty pevnosti v tlaku jsou výrazně vyšší u vzorku alkalicky aktivované strusky, což souvisí se vznikem C-S-H gelu. U vzorku hydratovaného dochází k postupnému snižování intenzity difrakční linie fáze $\text{Ca}_9(\text{Al}_6\text{O}_{18})$ s tímto jevem pak souvisí vznik fáze $\text{Ca}_{2,93}\text{Al}_{1,97}\text{Si}_{0,64}\text{O}_{2,56}(\text{OH})_{9,44}$, jejíž vznik v důsledku hydratace C_3A popisuje Tailby a MacKenzie [50].



Obr. 24 RTG difrakční záznam strusky 07309 aktivované vodním sklem



Obr. 25 RTG difrakční záznam strusky 07309 hydratované vodou

Výčet nově vzniklých fází identifikovaných u vzorků GVS, 03009 a 07309 po alkalické aktivaci vodním sklem a hydrataci vodou je uveden v Tab. 11. Z tohoto srovnání je evidentní, že obě OS se chovají navzájem odlišně, resp. poskytují jiné produkty, i přestože jsou připraveny identickým způsobem. Obě se pak zcela odlišují od GVS. Tento fakt potvrzuje nutnost individuálního přístupu k jednotlivým struskám z ocelářských pochodů, dále nutnost jejich rozčlenění do skupin podle chování v průběhu alkalické aktivace.

Tab. 11 Výčet identifikovaných fází u vybraných strusek

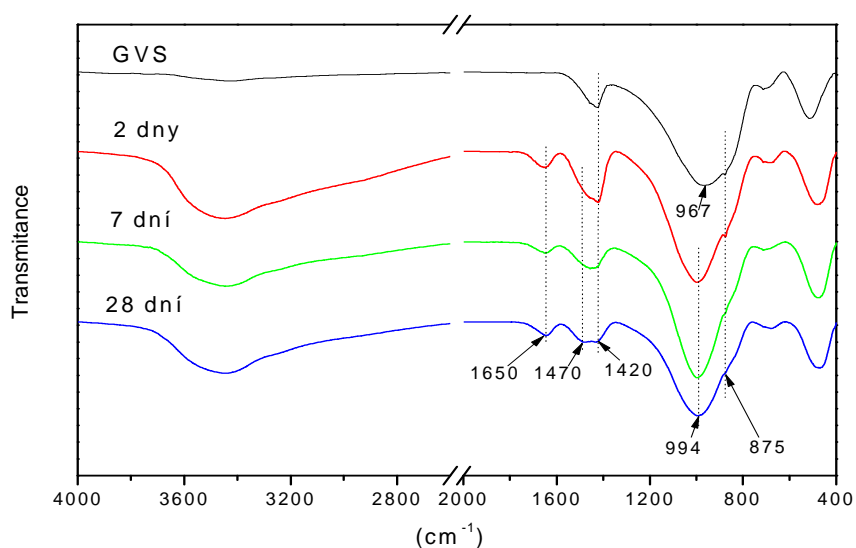
Struska	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
GVS	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
03009 vod.sklo	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
03009 H ₂ O	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
07309 vod.sklo	-	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-
07309 H ₂ O	+	-	-	-	-	+	-	+	+	+	+

Legenda:

- 1 $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$,
- 2 Stratlingit $\text{Ca}_2\text{Al}((\text{AlSi})_{1,11}\text{O}_2)(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{2,25}$,
- 3 C-S-H (I.) gel,
- 4 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
- 5 $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$,
- 6 Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- 7 Tobermorit 9A – $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2$,
- 8 Katoit $\text{Ca}_{2,93}\text{Al}_{1,97}\text{Si}_{0,64}\text{O}_{2,56}(\text{OH})_{9,44}$,
- 9 $\alpha 1 - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7\cdot 19\text{H}_2\text{O}$,
- 10 Periklas MgO ,
- 11 CaO ,

RTG difrakční záznamy vzorku strusky 04509 aktivované vodním sklem a těžce strusky hydratované vodou jsou uvedeny v Příloze II.

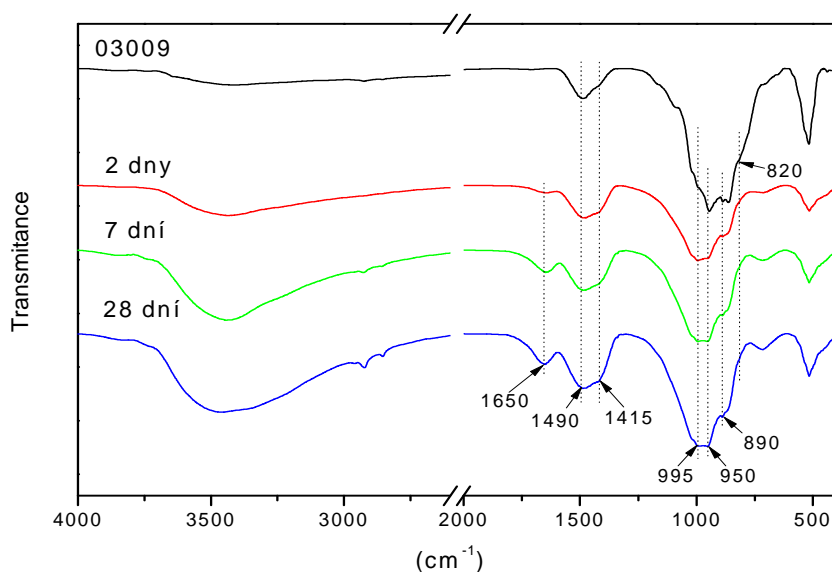
Pomocí infračervené spektroskopie byly studovány strukturní změny u vzorků GVS a 03009 alkalicky aktivované a hydratované vodou. Na Obr. 26 jsou uvedeny IČ spektra původního vzorku GVS a vzorku GVS alkalicky aktivované v časových periodách shodných s periodami testů pevnosti v tlaku.



Obr. 26 IČ spektrum původní GVS a alkalicky aktivované GVS

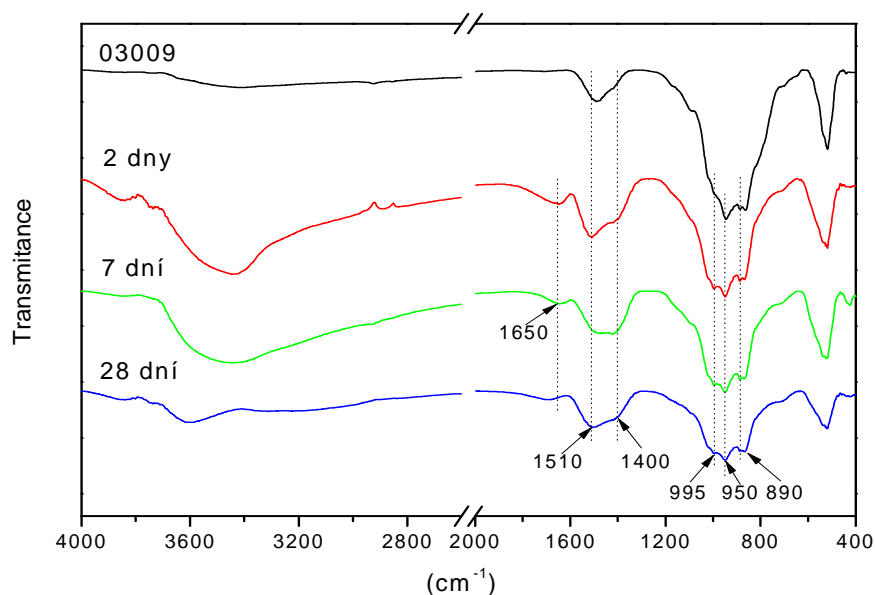
Na IČ spektru původní strusky GVS je dominantní intenzivní pík s maximem u 967 cm^{-1} , který je připisován valenčním vibracím Si-O vazby přítomné v SiO_4 tetraedrech. Zároveň je patrné, že tento difuzní pík je dán překryvem několika píků, přítomnost jednoho z nich je signalizována raménkem při vlnětu 875 cm^{-1} , který bývá připisován asymetrickým deformacím skupiny AlO_4^{4-} [51]. Přítomnost pásu při vlnětu 1420 cm^{-1} je důsledkem existence valenční vibrace C-O v uhličitanovém aniontu. V důsledku alkalické aktivace došlo k výraznému posunu maxima píku původně s maximem u 967 cm^{-1} , k hodnotě cca 994 cm^{-1} . Zaharaki [52] přisuzuje vznik pásu v oblasti $950 - 1200\text{ cm}^{-1}$ asymetrickým valenčním vibracím T-O-Si (kde T = Si, Al), což souvisí se vznikem C-S-H gelu, přičemž Puertas a Fernández-Jiménez [53] přisuzuje posun maxima tohoto pásu v případě alkalicky aktivované směsi popílku a vysokopecní strusky k vyšším vlnětům rovněž vyššímu stupni polymerizace C-S-H gelu. Pásy v oblasti $3600 - 3000\text{ cm}^{-1}$ jsou odrazem přítomnosti valenčních vibrací vazeb OH skupin. Slabě vázaná voda vykazuje valenční vibrace OH vazeb při cca 3450 cm^{-1} a deformační vibrace při 1630 cm^{-1} . V případě pevněji vázané vody (např. krystalová voda) je přítomen charakteristický pík při $3200 - 3250\text{ cm}^{-1}$ [54]. U vzorků po 7 a 28 denní hydrataci je patrné snížení intenzity píků charakteristických pro uhličitanový anion (1420 cm^{-1}).

V případě ocelářské strusky 03009 aktivované vodním sklem je evidentní změna pásu v oblasti $1200 - 800\text{ cm}^{-1}$ (Obr. 27), což je oblast, kde se vyskytují charakteristické vibrace Si-O vazeb. Při aktivaci této strusky dochází k vymizení raménka u 820 cm^{-1} , které je zřejmé u původní strusky výsledkem překryvu několika píků. Lze se domnívat, že vymizení tohoto raménka u alkalicky aktivovaného vzorku souvisí se změnou intenzit překrývajících se pásů. Raménko u 890 cm^{-1} odpovídá valenčním vibracím vazby C-O v uhličitanovém aniontu. K nárůstu obsahu $\text{CO}_3^{(2-)}$ anionu (1420 a 1490 cm^{-1}) může dojít v důsledku karbonatace v průběhu alkalické aktivace i v průběhu přípravy vzorků pro vlastní analýzu. Charakter pásu u 890 cm^{-1} se nemění s dobou hydratace. Rozřešení pochodů vedoucích ke změnám v IČ spektru v oblasti $1200 - 800\text{ cm}^{-1}$ bude vyžadovat dekonvoluci píků, kterou například provádí Criado [55]. Na základě oblasti spektra charakteristické pro valenční O-H vibrace (kolem 3400 cm^{-1}), lze říci, že hydratací se zvyšuje obsah sorbované vody v závislosti na době hydratace. Tato skutečnost je patrná také z růstu intenzity píku deformační vibrace O-H vazeb při 1650 cm^{-1} .



Obr. 27 IČ spektrum původní 03009 a alkalicky aktivované 03009

V případě strusky 03009 hydratované vodou nedochází k nárůstu intenzity pásu s maximem při 990 cm^{-1} (Obr. 28) což potvrzuje fakt, že produktem hydratace není C-S-H gel, respektive, jeho množství je nesrovnatelně nižší než v případě vzorků aktivovaných vodním sklem. Pozice ostatních pásů jsou srovnatelné s pozicemi pásů vzorku 03009 aktivovaného vodním sklem.



Obr. 28 IČ spektrum původní 03009 a hydratované vodou 03009

8 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo zhodnotit a porovnat chemické a fázové složení jedné GVS a tří OS a popsat průběh jejich alkalické aktivace. Z vybraného materiálu byly připraveny dvě sady vzorků. První sada byla alkalicky aktivována vodním sklem a druhá sada byla hydratována pomocí vody. Obě sady vzorků byly podrobeny zkouškou pevnosti v tlaku po 2, 7 a 28 dnech hydratace. Výsledné pevnosti se porovnávaly především mezi vzorky aktivovanými vodním sklem a vzorky hydratovanými pomocí vody. Bylo zjištěno, že vzorky aktivované vodním sklem mají mnohem vyšší pevnosti než vzorky hydratované vodou, u kterých se dokonce 28denní pevnost od 7denní příliš nelišila.

Dalšími zkouškami, které se na vzorcích prováděly, byla SEM, kde je na fotografiích struktur vzorků vidět rozdíl v kompaktnosti mezi alkalicky aktivovaným a hydratovaným vzorkem. Při porovnání vzorku GVS a OS alkalicky aktivovaných, je zase vidět, že GVS je hutnější než OS a výrazněji pevnější. Metodou IČ spektroskopie se sledovaly strukturní změny vzorků a bylo zjištěno, že v porovnání původního vzorku GVS se vzorkem alkalicky aktivované GVS sledované v daných periodách došlo vlivem alkalické aktivace k výraznému posunutí maxima píku u 960 cm^{-1} , což má za následek vznik C-S-H gelu. Oproti OS aktivované vodním sklem u OS hydratované vodou nedochází k nárůstu intenzity a tudíž ke vzniku C-S-H gelu.

Studium pomocí RTG difrakční analýzy byly podrobeny vzorky původních strusek a následně byly identifikovány nově vzniklé fáze ve vzorcích jak alkalicky aktivovaných, tak hydratovaných vodou. Z těchto záznamů je výrazný rozdíl mezi GVS a OS. GVS má i po alkalické aktivaci převážně amorfni strukturu, pouze se zvyšující dobou hydratace můžeme pozorovat nárůst píku C-S-H gelu, což dobře koreluje i se zvyšující se hodnotou pevnosti v tlaku. U alkalicky aktivovaných vzorků OS vzniká rovněž C-S-H gel, který u vodou hydratovaných vzorků nevzniká. Nově vzniklé fáze alkalicky aktivovaných OS se odlišují od OS hydratovaných. Z tohoto důvodu je nutné jednotlivé OS zařadit do skupin podle jejich chování v průběhu alkalické aktivace.

Výsledky uvedené v této diplomové práci se mohou využít k dalšímu zkoumání vybraných i nově zvolených OS a časem umožnit vytvoření seznamu skupin OS s jejich možnostmi využití jako druhotné suroviny.

Seznam použité literatury:

- [1] KURKA, V., KURKOVÁ, Z. *Základní vlastnosti vysokopecní strusky a její využití ve stavebnictví*, Příloha k INFORMACÍM OP ČSSI Ostrava č.2007/4, ISSN 1213-4112.
- [2] Struska In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, , 2.10.2010 [cit. 2010-01-21]. Dostupné z WWW : <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Struska>>.
- [3] SHI, C., QIAN, J. High performance cementing materials from industrial slags – a review In *Resources Conservation and Recycling* 29, 195-207, 2000, s. 195-207.
- [4] KONVIČKA, V. Vysokopecní provoz železáren in *Hornická skripta – technika a technologie* [online], 29.1.2010 [cit. 2010-03-18]. Dostupné z WWW : <<http://www.hornictvi.info/start.htm>>.
- [5] BROŽ, L. a kol. *Hutnictví železa*, 1. vyd. Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1988. 460 s.
- [6] HEWLETT, P. C. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (Fourth Edition), 2003, Pages 783-840, ISBN 10 : 0750662565, ISBN 13 : 9780750662567.
- [7] NETOPILOVÁ, Š. *Alkalická aktivace latentně hydraulických látek* . Ostrava, 2000. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [8] FRÝBORTOVÁ, I. Vliv složení a množství draselného aktivátoru na mechanické vlastnosti alkalicky aktivovaných strusek In *Juniorstav 2008 : 4.2 Nové stavební hmoty* [online], Brno : Vysoké učení technické v Brně, 2008, 6 s. [cit. 2010-03-02]. Dostupné z WWW : <http://www.fce.vutbr.cz/veda/juniorstav2008_sekce/pdf/4_2/Frybortova_Iva_CL.pdf>.
- [9] EUROSLAG. Granulated Blastfurnace Slag In *Technical Leaflet No. 1* [online], Germany : FEhS – Institut fuer Baustoff-Forschung e.V., 2003, 4 s. [cit. 2010-03-18]. Dostupné z WWW: <<http://www.euroslag.com/media/LeafletGBS.pdf>>.
- [10] VLČEK, J. *Materiálové využití strusek z metalurgie železa a oceli metodou alkalické aktivace*. Ostrava, 2008. Habilitační práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [11] GAZDIČ, D., FRIDRICHOVÁ, M., NOVÁK, J. *Využití vysokopecní strusky a přírodního anhydritu k přípravě struskosíranového pojiva* [online], Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, s. 140 – 146. [cit. 2010-02-08] Dostupné z WWW : <<http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/sd2008-prednaska-dg-struskosiranove-pojivo.pdf>>.
- [12] PARMA, V. *Ocelářství I.*, 1. vydání, Ostrava : Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 1980, 276 s.
- [13] ELEKOVÁ, H. *Modifikování vlastností lehčených materiálů na bázi granulované vysokopecní strusky*. Ostrava, 2007. 63 s. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [14] ONDRÁČEK, M. *Vliv aktivních minerálních příměsí na odolnost a trvanlivost vysokohodnotného betonu* [online], Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, 7 s. [cit. 2010-02-10]. Dostupné z WWW :

- <http://www.fce.vutbr.cz/veda/JUNIORSTAV2007/Sekce_4.2/Ondracek_Michal_CL.pdf>.
- [15] Patentový spis. *Alkalicky aktivované pojivo na bázi latentně hydraulicky aktivních látek* [online], Praha : Úřad průmyslového vlastnictví, Majitel patentu : České vysoké učení technické v Praze, Kloknerův ústav, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 24.01.2002, 5 s. [cit. 2010-02-12]. Dostupné z WWW : <<http://spisy.upv.cz/Patents/FullDocuments/289/289735.pdf>>.
 - [16] ŽAMBERSKÝ, M. *Technologie výroby, vlastnosti a využití geopolymerního betonu* [online], 7.2.2007 [cit. 2010-01-24]. Dostupné z WWW : <<http://www.stavbaserver.cz/noviny/odborna-sekce/technologie-vyroby-vlastnosti-a-vyuziti-geopolymerniho-beton/>>.
 - [17] ZÁMEČNÍKOVÁ, B. *Příprava a základní technické vlastnosti alkalicky aktivovaných pojivových systémů*. Ostrava, 2009. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
 - [18] JÍLEK, T. Vliv agresivního prostředí na vlastnosti geopolymery na bázi alkalicky aktivovaných popílků. In Ústav skla a keramiky FCHT VŠCHT Praha. *Studentská vědecká konference 2003 : Anorganické nekovové materiály I*. [online], Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 23.11.2003 [cit. 2010-01-26]. Dostupné z WWW : <<http://www.vscht.cz/main/soucasti/fakulty/fcht/resources/svk2003/AnorgNekovMaterialyI.pdf>>.
 - [19] ŠKVÁRA, F. Alkalicky aktivované materiály – geopolymery In *Informátor*, Česká společnost pro výzkum a využití jíhl, číslo 37, listopad 2007, 13 s. ISSN 1802-2499.
 - [20] MELAR, J. *Studium polykondenzace křemičitanu s hydroxohlinitanem ve vodném roztoku*. Zlín, 2008. 62 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Dostupné z WWW: <https://www.stag.utb.cz/apps/stag/dipfile/index.php?download_this_unauthorized=8568>.
 - [21] *Geopolymer Institute* [online]. 1996-2010 [cit. 2010-04-10]. Examples of geopolymer frameworks. Dostupné z WWW: <<http://www.geopolymer.org/science/examples-geopolymer-frameworks>>.
 - [22] BÁBKOVÁ, P. *Využití druhotných surovin pro přípravu hydrokeramiky*. Ostrava, květen 2008. 35 s. Teze disertační práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
 - [23] SHI, C., KRIVENKO, P. V., ROY, D. *Alkali-Activated Cement and Concretes*. 1st published, London : Tailor & Francis, 2006, 376 p. ISBN 0-415-70004-3.
 - [24] ROVNANÍKOVÁ, P., ROVNANÍK, P. Vliv alkalického aktivátoru na rychlost tvorby pevné struktury alkalicky aktivovaných aluminosilikátů In *Centre for integrated design of advanced structures* [online], Brno : Vysoké učení technické v Brně, listopad 2006 [cit. 2010-02-16]. Dostupné z WWW : <http://www.cideas.cz/free/okno/technicke_listy/3tlv/TL06CZ_1132-8.pdf>.
 - [25] POLÁKOVÁ, J. *Aktivace strusek z druhotné metalurgie pro přípravu hydraulických pojiv*. Ostrava, 2005. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.

- [26] ANTOŠ, P. Vlastnosti a použití roztoků alkalických křemičitanů. *Keramický zpravodaj*. 2007, s. 8-11. ISSN 1210-2520.
- [27] DRONGOVÁ, L., TOMKOVÁ, V., HAŠEK, P., VLČEK, J., RACLAVSKÝ, M. Možnosti využití strusek po redukci kovonosných odpadů In *Acta Metallurgica Slovaca 12* [online], 2006, s. 85-89 [cit. 2010-02-22]. Dostupné z WWW : <<http://web.tuke.sk/hf-knkaso/content/veda/konferencie/waste/drongova.pdf>>.
- [28] BÁBKOVÁ, P., TOMKOVÁ, V. Study of utilizing the waste metallurgical materials as binders In *14th International Students Day of Metallurgy*, Krumbach : Förderverein der Fachschaft Physik, Materialwissenschaften und Chemie, Clausthal-Zellerfeld, 2007, 5 s. ISBN 978-3-00-021019-8.
- [29] GUŇKA, M. *Příprava lehčených materiálů na bázi strusky z výroby oceli*. Ostrava, 2007. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [30] ČSN EN 196-1 *Metody zkoušení cementu – Část 1 : Stanovení pevnosti*, Praha : Český normalizační institut, 2005, 28 s.
- [31] ŠAŠEK, L., et al. *Laboratorní metody v oboru silikátů*. Praha, Bratislava : SNTL/ALFA, 1981. 320 s.
- [32] Stanovení měrného povrchu práškových látek : Blainova metoda propustnosti vzduchu. In *Materiály ke cvičení*. Ostrava : Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, [cit. 2010-04-26]. Dostupné z WWW: <<http://katedry.fmmi.vsb.cz/635/>>.
- [33] ZACH, J. *Problematika sledování hydratačních tepel u silikátových pojiv*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, [cit. 2010-04-15]. Dostupné z WWW: <<http://www.fce.vutbr.cz/veda/dk2003texty/pdf/4-1/rp/zach.pdf>>.
- [34] KOHUTOVÁ, A. *Studium srážení amorfního fosforečnanu vápenatého ve vztahu k tvorbě močových kamenů* [online]. Pardubice : Univerzita Pardubice, 2006. 60 s. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. [cit. 2010-04-15] Dostupné z WWW: <<http://dspace.upce.cz/bitstream/10195/24121/1/D15284.pdf>>.
- [35] VÁVRA, V., LOSOS, Z. *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium na PřF Masarykovy univerzity* [online]. Brno : Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav geologických věd, Projekt FRVŠ č. 814/2006 [cit. 2010-03-02]. Dostupné z WWW : <<http://www.sci.muni.cz/mineralogie/index.htm>>.
- [36] FIALA, J. *Kvalitativní fázová analýza*, Nové technologie - Výzkumné centrum, Západočeská univerzita v Plzni, Krystalografická společnost, Materiále Structure, vol. 10, numer 1a, 2003, str. 20 - 21.
- [37] PELZBAUEROVÁ, E. *Základy strukturní analýzy*, Státní pedagogické nakladatelství, Praha, 1.vyd., 1985, str. 182.
- [38] *Fyzikální praktikum na MFF UK* [online]. Praha : Univerzita Karlova v Praze, Matematicko - fyzikální fakulta, Rentgenová spektroskopie a difrakce, 24.9.2004, 8 s. [cit. 2010-02-11]. Dostupné z WWW : <http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/txt_421.pdf>.
- [39] SCHMIEDOVÁ, E., *Vznik a vlastnosti RTG záření, primární a sekundární clony*, 27.11.2009 [cit. 2010-02-12]. Dostupné z WWW : <<http://e-liska.cz/draci/rad1.htm>>.
- [40] *Pokročilé praktikum z analytické chemie* [online]. Praha : Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, Infračervená spektroskopie, 12 s.

- [cit. 2010-02-12]. Dostupné z WWW :
<www.natur.cuni.cz/~analchem/pprakt/ftir.pdf>.
- [41] KUKUTSCHOVÁ, J. *Infračervená spektroskopie*. Ostrava, 7.12.2009. 36 s. Přednáška. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [42] *Materiály ke stažení* [online]. Praha : Univerzita Karlova v Praze, Pedagogická fakulta, Katedra chemie a didaktiky chemie, Infračervená spektroskopie 7 s. [cit. 2010-01-15]. Dostupné z WWW :
<<http://userweb.pedf.cuni.cz/kch/downloads/materialy/INA/ICSpektroskopie.pdf>>.
- [43] BÍLÝ, T. *Fyzikální principy transmisní a skenovací elektronové mikroskopie* [online]. České Budějovice, 44 s. Bakalářská práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích. [cit. 2010-04-12]. Dostupné z WWW: <http://stag-web.jcu.cz/apps/stag/diplom/index.php?download_this_unauthorized=6013>.
- [44] MÜLLEROVÁ, I. Základy elektronové mikroskopie. In *Základy rastrovací elektronové mikroskopie*. Brno : Ústav přístrojové techniky akademie věd České republiky, říjen 2003 a 2005 [cit. 2010-04-26]. Dostupné z WWW:
<<http://www.isibrno.cz/~bohunka/rem.pdf>>.
- [45] PINKAS, J.; LOSOS, Z. Úloha 8. Termická analýza. In *Seznam úloh*. Brno : Masarykova univerzita, 2004 [cit. 2010-04-12]. Dostupné z WWW:
<http://sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha8_Termanal.pdf>.
- [46] VANÍČEK, J. *Metody termické analýzy* [online]. Liberec, 2004-2005. Přednášky. Technická univerzita Liberec. [cit. 2010-04-12]. Dostupné z WWW:
<<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/?q=cs/materialy>>.
- [47] JINDROVÁ, P. *Charakterizace polymerů metodami termální analýzy* [online]. Zlín : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005. 29 s. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. [cit. 2010-04-12]. Dostupné z WWW:
<https://www.stag.utb.cz/apps/stag/dipfile/index.php?download_this_unauthorized=1958>.
- [48] WANG Q., YAN P. Hydration properties of basic oxygen furnace steel slag. *Construction and Building Materials*. 2010, s. 1-7, doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.12.028.
- [49] JELÍNEK, P. *Pojivové soustavy slévárenských formovacích směsí : Chemie slévárenských pojiv*. Ostrava : Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2004. 241 s.
- [50] TAILBY, J.; MACKENZIE, K.J.D. Structure and mechanical properties of aluminosilicate geopolymer composites with Portland cement and its constituent minerals. *Cement and Concrete Research*. May 2010, Volume 40, Issue 5, s. 787-794. doi:10.1016/j.cemconres.2009.12.003.
- [51] BERNAL, S.A.; DE GUTIERREZ, R.M.; PROVIS, J.L., ROSE, V. Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags. *Cement and Concrete Research*. June 2010, Volume 40, Issue 6, s. 898-907. doi:10.1016/j.cemconres.2010.02.003.
- [52] ZAHARAKI, D.; KOMNITSAS, K.; PERDIKATIS, V. Use of analytical techniques for identification of inorganic polymer gel composition. *Journal of Materials Science*. Number 10 / May, 2010, Volume 45, s. 2715-2724. ISSN 0022-2461. doi:10.1007/s10853-010-4257-2

- [53] PUERTAS, F.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes. *Cement and Concrete Composites*. April 2003, Volume 25, Issue 3, s. 287-292. doi:10.1016/S0958-9465(02)00059-8.
- [54] van der MAREL, H.W.; BEUTELSPACHER, H. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*, Elsevier Amsterdam, 1976, ISBN 0-444-41187-9
- [55] CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio: Part I: FTIR study. *Microporous and Mesoporous Materials*. November 2007, Volume 106, Issues 1-3, s. 180-191. doi:10.1016/j.micromeso.2007.02.055.

Seznam obrázků:

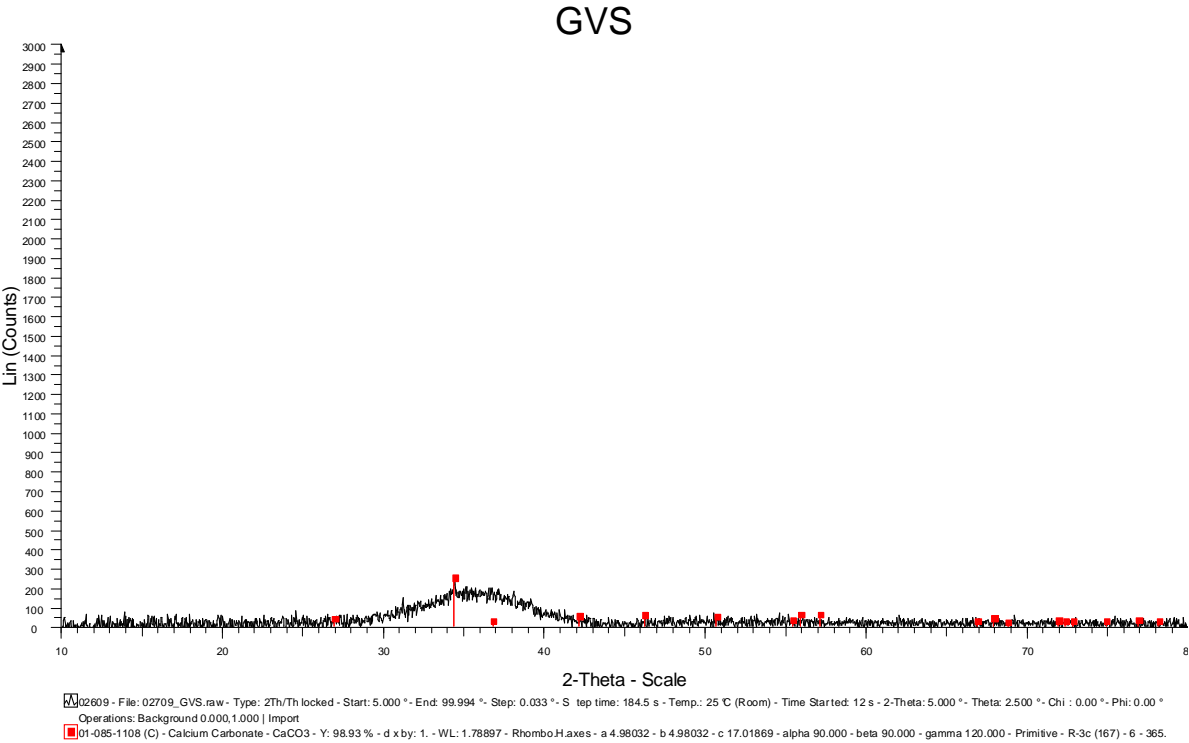
- Obr. 1 Struktura polysialátů [21]
- Obr. 2 CaO-SiO₂-Al₂O₃ fázový diagram [28]
- Obr. 3 Obecné schéma RTG fluorescenčního analyzátoru [35]
- Obr. 4 Schéma RTG difraktometru [38]
- Obr. 5 Rentgenové spektrum složené ze spojitého a charakteristického záření [35]
- Obr. 6 Schéma IČ spektrometru [41]
- Obr. 7 Schéma skenovacího elektronového mikroskopu [44]
- Obr. 8 Výčet signálů vzniklých interakcí vysokoenergetického svazku primárních elektronů s povrchem vzorku
- Obr. 9 Ukázky strusek před pomletím
- Obr. 10 Sada č. 1 Vzorky aktivované vodním sklem
- Obr. 11 Sada č. 2 Vzorky hydratované pomocí vody
- Obr. 12 Hydraulický lis na zkoušku pevnosti v tlaku
- Obr. 13 Skenovací elektronový mikroskop
- Obr. 14 RTG difraktometr
- Obr. 15 IČ spektrometr FTIR2000
- Obr. 16 Ukázka vzorku před a po zkoušce pevnosti v tlaku
- Obr. 17 Závislost pevnosti v tlaku na době hydratace u vzorků aktivovaných vodním sklem
- Obr. 18 Závislost pevnosti v tlaku na době hydratace u vzorků hydratovaných pomocí vody
- Obr. 19 Povrchy lomů vzorků pořízené pomocí SEM
- Obr. 20 RTG difrakční záznamy studovaných strusek
- Obr. 21 RTG difrakční záznam strusky GVS aktivované vodním sklem
- Obr. 22 RTG difrakční záznam strusky 03009 aktivované vodním sklem
- Obr. 23 RTG difrakční záznam strusky 03009 hydratované vodou
- Obr. 24 RTG difrakční záznam strusky 07309 aktivované vodním sklem
- Obr. 25 RTG difrakční záznam strusky 07309 hydratované vodou
- Obr. 26 IČ spektrum původní GVS a alkalicky aktivované GVS
- Obr. 27 IČ spektrum původní 03009 a alkalicky aktivované 03009
- Obr. 28 IČ spektrum původní 03009 a hydratované vodou 03009

Seznam tabulek:

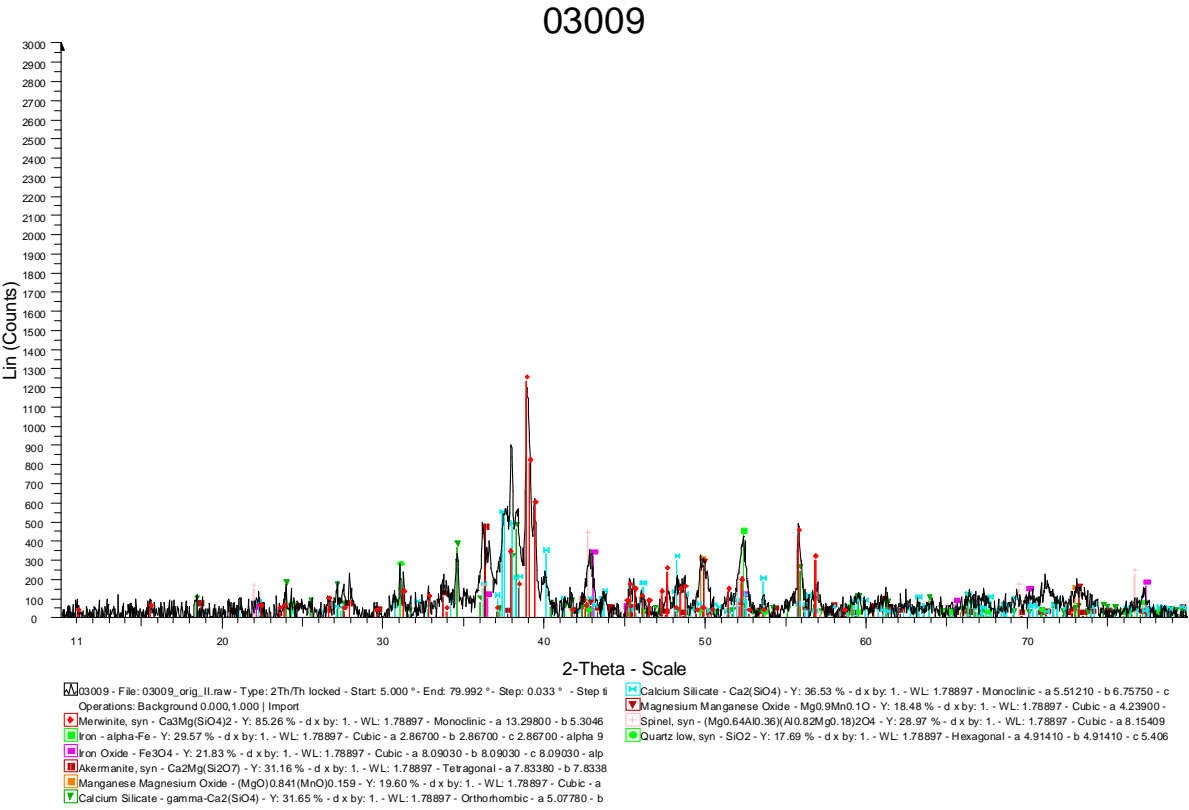
- Tab. 1 Zastoupení jednotlivých chemických složek (% hm.) [6]
- Tab. 2 Průměrné chemické složení OS použitých v experimentální části této diplomové práce (% hm.)
- Tab. 3 Chemické složení studovaných strusek
- Tab. 4 Složení záměsí vzorků strusek aktivovaných vodním sklem
- Tab. 5 Složení záměsí vzorků strusek hydratovaných pomocí vody
- Tab. 6 Pevnost v tlaku u vzorků strusek aktivovaných vodním sklem sada č. 1
- Tab. 7 Pevnost v tlaku u hydratovaných záměsí strusek a vody sada č. 2
- Tab. 8 Ztráta sušením a žíháním vzorků aktivovaných vodním sklem
- Tab. 9 Ztráta sušením a žíháním vzorků hydratovaných vodou
- Tab. 10 Výčet identifikovaných fází u jednotlivých strusek
- Tab. 11 Výčet identifikovaných fází u vybraných strusek

Příloha I.

Příloha I.a

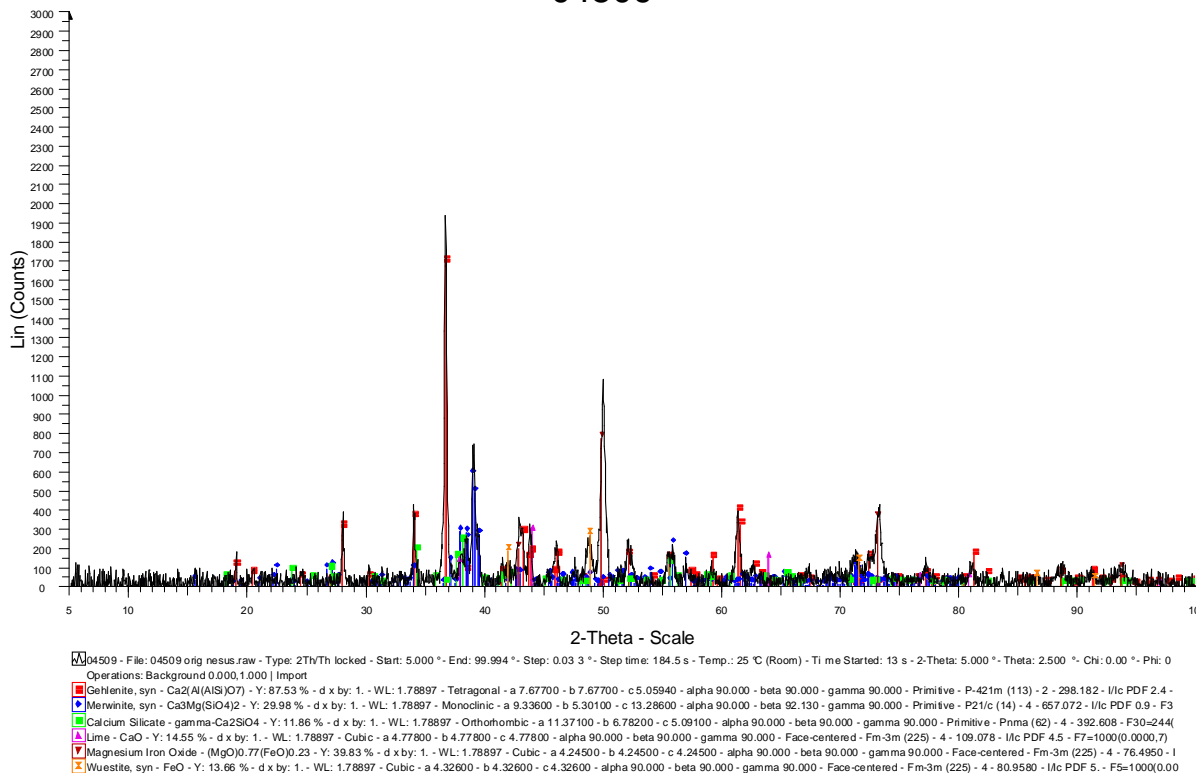


Příloha I.b



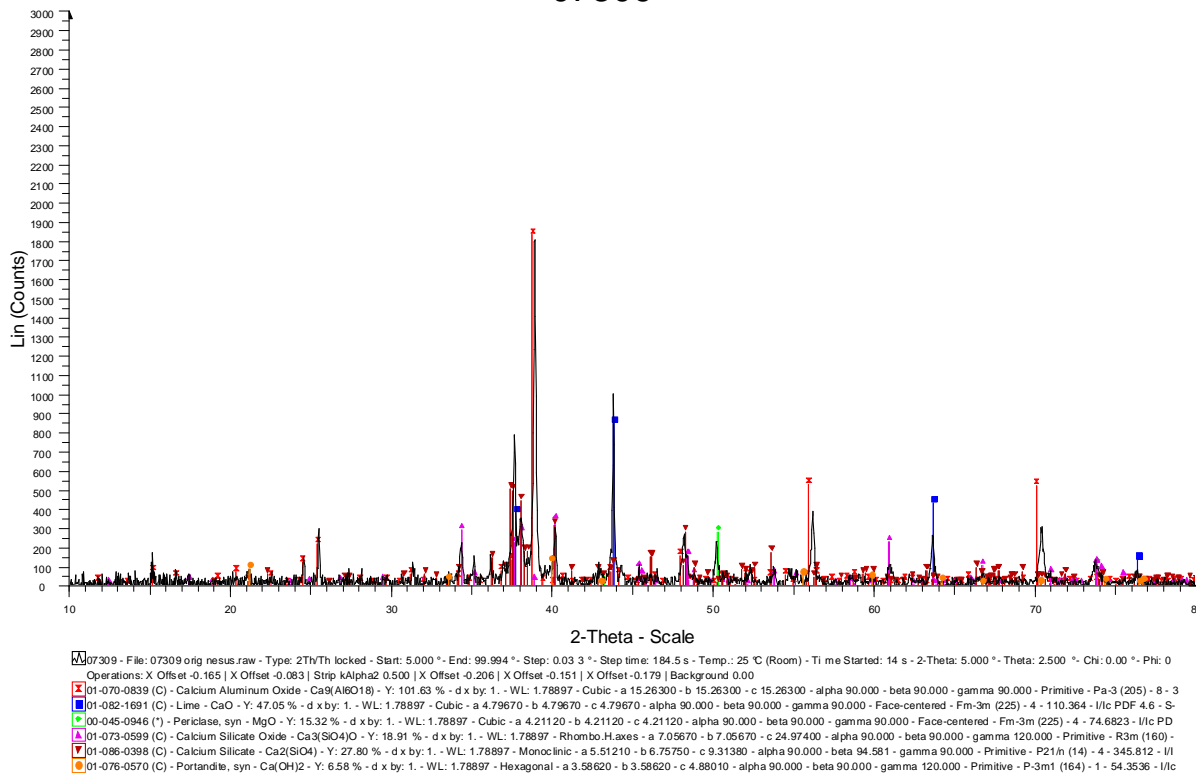
Příloha I.c

04509



Příloha I.d

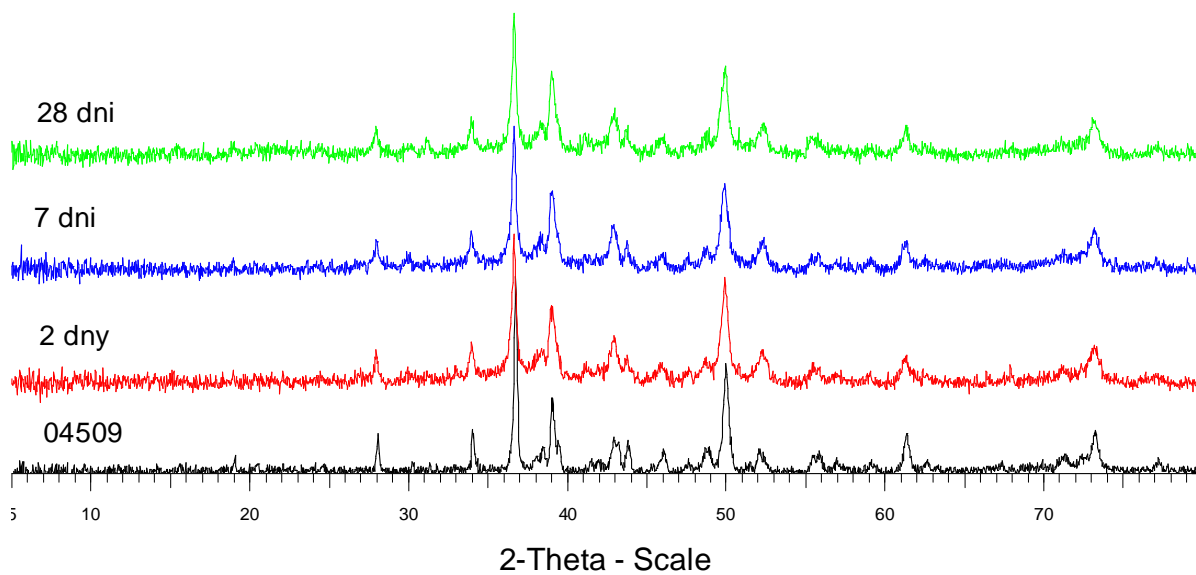
07309



Příloha II.

Příloha II.a

04509 vodni sklo



Příloha II.b

04509 voda

